

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX
LIGNOCELLULOSIQUES

PAR
Yu Sun

ÉTUDE DU COMPORTEMENT DES FIBRES LORS D'UN TRAITEMENT À
L'OZONE APPLIQUÉ LORS DE LA MISE EN PÂTE CHIMICO-
THERMOMÉCANIQUE

Décembre 2013

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Remerciements

Je voudrais remercier très sincèrement mon directeur, Dr Robert Lanouette qui a supporté mes études doctorales à l'Université du Québec à Trois-Rivières. Je tiens à lui dire que je n'aurais pu réaliser cette recherche sans ses conseils, sa patience ainsi que ses encouragements.

Je veux aussi remercier Messieurs Alain Marchand, Daniel Bégin pour leur aide dans la réalisation des tests de laboratoire et des essais de raffinage en usine pilote. De même, je remercie Dre Agnès Lejeune, pour l'étude des fibres par microscopie électronique à balayage.

Je tiens à remercier Messieurs Jean-Noël Cloutier (Hydro Québec), Michel Épiney (Air Liquide inc.) et Éric Pelletier (Kruger inc.), qui m'ont aidé beaucoup dans les corrections de mes textes. Je remercie aussi le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG) pour leur soutien financier.

Finalement, je remercie mes parents et mes amis pour leur support inconditionnel durant cette étude.

Résumé

Après plusieurs décennies de recherche sur la mise en pâte mécanique, certains gains ont été faits dans le développement de la qualité de production et le contrôle du processus. Cependant, l'augmentation du coût de l'énergie a influencé négativement la compétitivité de la mise en pâte mécanique, spécialement pour la mise en pâte thermomécanique qui demande le plus d'énergie dans l'industrie des pâtes et papiers. Il est important d'améliorer la mise en pâte thermomécanique en ce qui concerne la qualité de la production et l'énergie requise, afin de maintenir son importance dans l'industrie. La présence de la lignine est la principale raison de la haute consommation d'énergie lors de la mise en pâte thermomécanique. L'ajout d'un traitement chimique pendant ou après le raffinage peut modifier la structure de la lignine, ce qui peut rendre les fibres plus flexibles et améliorer la capacité de gonflement des fibres afin de faciliter le processus du raffinage. L'ozone, un oxydant très fort, est déjà utilisé dans le blanchissement des pâtes. À cause de sa haute réactivité, l'ozone est censé avoir une bonne performance dans la mise en pâte mécanique.

Cette recherche consiste principalement en trois parties. Au début, une série d'essais préliminaires a été effectuée pour comprendre l'effet du traitement à l'ozone dans la mise en pâte thermomécanique en deux stades de raffinage et évaluer les facteurs afin d'améliorer les conditions de réaction. Les résultats de ces essais préliminaires montrent que la performance du traitement à l'ozone avec les pâtes thermomécaniques a été influencée fortement par la température de réaction et le pH. Avec la même charge d'ozone, il est préférable de l'appliquer sur des pâtes primaires à une température de 85°C par rapport à 25°C, avec un ajustement du pH par ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium. Suite aux essais préliminaires, l'objectif de recherche de la deuxième étape visait l'optimisation des conditions de réaction de l'ozone avec les pâtes primaires, particulièrement au niveau du pH et de la charge d'ozone. Il est constaté que lorsque le pH est entre 4,5 et 5,5, avec 2% d'ozone appliqué sur la pâte primaire, la consommation d'énergie de raffinage secondaire est d'environ 40% moindre que pour une PTM normale. De meilleures propriétés de résistance des pâtes et papiers peuvent également

être aussi obtenues dans ces conditions, mais une diminution significative de blancheur a été remarquée. Après l'optimisation des conditions de traitement à l'ozone, une troisième étape de recherche a été effectuée. Dans cette série d'essais, le traitement à l'ozone a été combiné avec le raffinage sélectif sur les fibres longues obtenues par fractionnement d'une pâte primaire. Différentes charges d'ozone sont ajoutées sur les fibres longues des pâtes primaires seulement, puis ces fibres traitées sont dirigées vers un raffinage secondaire. Ces pâtes secondaires, mélangées ou non avec les fines primaires, ont été étudiées par rapport à une PTM normale en termes d'énergie spécifique de raffinage, de propriétés physiques, de propriétés optiques ainsi que de propriétés de surface des fibres. Les résultats montrent qu'avec 1,5% ozone appliqué sur les fibres longues de pâte primaire, 21% de l'énergie totale de raffinage peut être sauvée par rapport à une PTM, quand l'indice d'égouttage de la pâte finale est de 100 mL. Avec cette charge d'ozone, une légère augmentation de la résistance à la traction est observée sans avoir une variation significative de la résistance à la déchirure. La surface de ces fibres a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Par rapport aux fibres de PTM normales, beaucoup plus de délamination axiale des fibres peut être observée et une plus grande surface de couche S2 est exposée. Le traitement à l'ozone combiné au procédé de fractionnement des fibres montre un plus haut niveau de rupture et de scission des fibres comparées avec les fibres d'essais de raffinage sélectif seulement.

Mots clés

Ozone, traitement interstade, consommation d'énergie, pâte thermomécanique, raffinage sélectif, fractionnement

Summary

During several decades of research and development on mechanical pulping, achievements have been gained on products' quality improvement, process control and so on. However, the continuous increase of energy cost and the popularity of low-carbon life have greatly influenced the competitiveness of mechanical pulp, especially for thermomechanical pulp (TMP), which is the highest energy intensive process in the pulp and paper industry. Therefore, it is urgent to improve the TMP process in terms of quality and energy requirement in order to hold its field. The presence of lignin is known to be the most critical reason of the high-energy consumption of the TMP process. A chemical treatment between or after refining stage could change the structure of lignin and this could affect its softening behaviour and also the swelling ability to facilitate the refining process. Ozone is known to be a powerful oxidizing agent, which has already been widely used in pulp bleaching. Based on its high reactivity, ozone is assumed to have a good performance on the mechanical pulping process.

The research work presented in this thesis could be divided into three steps. Firstly, a series of preliminary experiments have been carried out to evaluate the effect of inter-stage ozone treatment on a two-stage TMP process and also to look for the key factors affecting the reaction conditions. Results of these preliminary trials show that the reaction temperature and the pH level could hugely influence the performance of ozone reaction on TMP pulp. Under the same charge, ozone is better to be applied on primary pulps at a temperature of 85°C compared to 25°C with an adjustment of pH by adding sodium hydroxide solution. Based on these results, the second step of this study has been done in order to optimise the reaction conditions, such as pH level and ozone charge. It has been found that when the pH is in the range of 4,5 to 5,5, with 2% ozone applied on primary pulp, energy consumption of secondary refining is about 40% less than a normal TMP. Better strength properties could also be obtained under these conditions, but, with a significant decrease of brightness. Subsequently, ozone treatment is combined with selective refining in the third step of research. Different charges of ozone are applied on primary long fibres only and these ozonised pulps go further into secondary refining.

These secondary pulps with or without remixing with the primary fines have been studied compared to a normal TMP in terms of specific refining energy, physical properties and optical properties as well as fibre surface properties. Results show that 21% of total refining energy could be saved when 1,5% ozone inter-stage treatment is applied before selective refining compared with a normal TMP pulp refining, when pulp freeness is 100 mL. At this ozone charge, slight increase of tensile strength is observed with no significant variation in tear index. The surfaces of these various pulp fibres have been studied using scanning electron microscopy (SEM). Compared with normal TMP fibres, much more peeling-off along the fibre axis direction is happened on selective refining fibres and large area of S2 layer is exposed. Under ozone treatment, some fibre rupture and splitting could be observed compared with selective refining only.

Keywords

Ozone, inter-stage treatment, energy consumption, thermomechanical pulp, selective refining, fractionation

Table des Matières

Remerciements	ii
Résumé	iii
Mots clés	iv
Summary	v
Keywords	vi
Table des Matières	vii
Liste des Figures	ix
Liste des Tableaux	xii
Liste des Abréviations	xiv
Chapitre 1 - Introduction	1
1.1 Fondement de la recherche	1
1.2 Problématique	2
Chapitre 2 - Revue de la littérature	3
2.1 Mécanisme de réaction de l’ozone	3
2.1.1 Caractéristiques physiques et chimiques de l’ozone	3
2.1.2 Effets de l’ozone sur la morphologie des fibres	4
2.1.2.1 La morphologie et la chimie des fibres	4
2.1.2.2 Effets de l’ozone sur la morphologie des fibres des pâtes mécaniques	7
2.1.3 Effets de l’ozone sur la lignine	7
2.1.4 Effets de l’ozone sur la cellulose et les matières extractibles	9
2.2 Introduction d’ozone dans la mise en pâte mécanique	10
2.2.1 Économies d’énergie par l’ozonation	11
2.2.1.1 Application d’ozone dans le raffineur ou interstade	13

2.2.1.2	Application d’ozone dans le raffinage de rejets	18
2.2.2	Influence de l’ozone sur les caractéristiques mécaniques des pâtes	19
2.2.2.1	Généralités.....	19
2.2.2.2	Influence de l’ozone sur les propriétés physiques des pâtes	22
2.2.3	Influence de l’ozone sur les caractéristiques optiques des pâtes	27
2.3	Objectifs de la recherche.....	29
Chapitre 3 - Effet de l’ozone dans la mise en pâte thermomécanique- essais préliminaires		31
Chapitre 4 - Optimisation du traitement à l’ozone dans la mise en pâte thermomécanique.....		44
Chapitre 5 - Effets combinés du raffinage sélectif et d’un traitement interstade à l’ozone sur la fraction des fibres longues		75
Chapitre 6 - Conclusions.....		105
Bibliographie.....		108
Annexes A – Résultats expérimentaux – Essais préliminaires		116
Annexes B – Résultats expérimentaux – Essais du chapitre 4.....		121
Annexes C – Résultats expérimentaux – Essais du chapitre 5.....		133

Liste des Figures

Figure 2.1	La structure chimique de l’ozone.....	3
Figure 2.2	Les différentes couches de la paroi de la fibre [12].....	5
Figure 2.3	Les fibres de bois de printemps à gauche ont des lumens plus larges et des parois plus minces, celles du bois d’été au milieu ont des lumens plus petits et des parois plus épaisses [14].....	6
Figure 2.4	Composition chimique des différentes couches de la paroi des fibres [15].....	6
Figure 2.5	Comparaison l’indice d’égouttage avec la consommation d’énergie spécifique pour la PTM [49].....	13
Figure 2.6	Le traitement à l’ozone dans la mise en pâte mécanique [50].....	14
Figure 2.7	Évolution de l’énergie spécifique avec l’indice d’égouttage de PTM d’épinette [1]	15
Figure 2.8	Effet de l’ozone sur la consommation d’énergie spécifique (20 kg l’ozone est appliqué pour chaque tonne de pâte) [4]	17
Figure 2.9	Influence de l’ozone sur le rendement en pâte et le pH après traitement des rejets de PTM d’épinette	18
Figure 2.10	Énergie de raffinage des rejets d’une PTM après traitement à l’ozone	19
Figure 2.11	Image SEM de la fraction de fibres longues (Bauer McNett P16/R30) d’une pâte thermomécanique [12].....	20
Figure 2.12	Évaluation de l’indice de déchirure et de rupture d’une PTM d’épinette à différents indices d’égouttage, lorsque les traitements à l’ozone et à l’oxygène sont appliqués individuellement au raffineur [1].....	23
Figure 2.13	Évaluation de l’indice de fibrillation et de la surface de liaison d’une PTM d’épinette à différents indices d’égouttage, lorsque les traitements à l’ozone et à l’oxygène sont appliqués individuellement au raffineur [1].....	24
Figure 2.14	Évaluation de l’indice de déchirure d’une PTM d’épinette et de peuplier avec différentes charges d’ozone [28]	26
Figure 2.15	Évaluation de la blancheur et du coefficient de diffusion d’une PTM d’épinette à différents indices d’égouttage, lorsque les traitements à l’ozone et à l’oxygène sont appliqués individuellement au raffineur [1].....	28
Figure 2.16	Évaluation de la blancheur de la PTM d’épinette et de peuplier avec différentes charges d’ozone [28]	29

Figure 3.1	Specific energy of secondary refining stage as a function of freeness	37
Figure 3.2	Fibre length as a function of freeness	38
Figure 3.3	Correlation between fibre length and coarseness	39
Figure 3.4	Relationship between sheet density and freeness	40
Figure 3.5	Tensile index as a function of freeness	41
Figure 3.6	Tear index as a function of freeness	42
Figure 4.1	Content of carboxylic acid influenced by sodium hydroxide addition	50
Figure 4.2	Correlation between the fibre coarseness of fraction R28 and mean fibre length	51
Figure 4.3	Correlation between fine content and volume of sedimentation of fines.....	53
Figure 4.4	Handsheet bulk as a function of freeness.....	54
Figure 4.5	Correlation between tensile strength and sheet density	55
Figure 4.6	Correlation between tensile strength and acid group content	55
Figure 4.7	Correlation between tensile strength and tear strength	56
Figure 4.8	Effects of ozone and different NaOH charge on brightness, opacity, light scattering and light absorption with pulp freeness at 100 mL.....	57
Figure 4.9	Specific energy consumption of secondary refining as a function of freeness	58
Figure 4.10	Correlation between tensile index and specific energy consumption of secondary refining.....	65
Figure 4.11	Fibre distribution after secondary refining at pulp freeness of 130 mL.....	66
Figure 4.12	Effects on fibre length and R28 fibre coarseness as a function of freeness	67
Figure 4.13	Effect on sedimentation volume of fines as a function of freeness	68
Figure 4.14	Effect of ozone and oxygen on generation of carboxylic acid group, Scott bond strength and tensile strength with pulp freeness at 100m	69
Figure 4.15	Correlations between tensile strength, tear strength and handsheet density	70
Figure 4.16	SEM images for the TMP and TMP-NaOH fibres from R28 fraction after secondary refining.....	72

Figure 4.17	SEM images of R28 secondary fibres, 2% Ozone or 5% Oxygen have been applied before secondary refining	73
Figure 5.1	Pulp freeness versus specific energy consumption	81
Figure 5.2	Fibre distribution of secondary pulp with or without ozone treatment	82
Figure 5.3	Inter-fibre bonding strength as a function of freeness	84
Figure 5.4	Correlation between tensile index and tear index	85
Figure 5.5	Correlation between tensile strength and sheet density	86
Figure 5.6	Correlation between tensile strength and pulp freeness.....	86
Figure 5.7	Correlation between light scattering coefficient and tensile index	88
Figure 5.8	Effects of ozone at different charge on handsheet brightness and opacity with pulp freeness at 100 mL	89
Figure 5.9	Fibre length distribution of secondary pulps	97
Figure 5.10	Mean fibre length influenced by selective refining and inter ozone treatment	98
Figure 5.11	Effects of selective refining and ozone treatment on fibre coarseness	99
Figure 5.12	Effect of ozone charge on carboxylic acid groups generation and Scott bond strength	100
Figure 5.13	Correlation between Zero-span tensile strength and tensile strength of R14+R28 fraction	101
Figure 5.14	Zero-span tensile strength as a function of freeness	101
Figure 5.15	Correlation between sedimentation volume of fines and pulp freeness	103
Figure 5.16	SEM images of fibres after secondary refining with or without selective refining and ozone inter-stage treatment, fibres are from R28 fraction collected by BMN.....	104

Liste des Tableaux

Tableau 2.1	La dégradation des matières extractibles avec 2% d’ozone [1].....	10
Tableau 2.2	La consommation d’électricité et la production de vapeur dans un PTM typique [48].....	12
Tableau 2.3	Effet de l’ozone sur des PCTM et des PTM [28].....	16
Tableau 2.4	PTM de bouleau avec ou sans traitement à l’ozone [52].....	17
Tableau 2.5	Effet de l’augmentation de la capacité de liaison sur quelques propriétés des pâtes par différents mécanismes (0=sans effet, +=effet positif, -=effet négatif) [40]	22
Tableau 2.6	Comparaison d’une PTM d’épinette traditionnelle ou avec un traitement interstage à l’ozone [2]	25
Tableau 2.7	Comparaison des propriétés physiques des pâtes traitées avec l’ozone ou non, 20 kg d’ozone par tonne de pâte [4]	26
Tableau 2.8	L’influence du traitement à l’ozone sur les propriétés de résistance appliqué dans la fraction des fibres grossières [40]	27
Tableau 3.1	Ozone treatment conditions	35
Tableau 3.2	Optical properties of handsheets influenced by ozone interstage treatment	43
Tableau 4.1	Ozone and oxygen treatment conditions and their corresponding sodium hydroxide addition	62
Tableau 4.2	Effect of ozone and oxygen on optical paper properties with pulp freeness at 100 mL.....	71
Tableau 5.1	Physical and optical handsheet properties made from recombined pulps after selective refining with or without ozone treatment	95
Tableau A.1	Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un PTM traditionnel	116
Tableau A.2	Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un PTM avec le traitement à l’ozone appliqué à 20°C sans addition de NaOH.....	117
Tableau A.3	Propriétés des pâtes et papiers d’un PTM avec le traitement à l’ozone appliqué à 20°C avec 0,5% d’addition de NaOH.....	118
Tableau A.4	Propriétés des pâtes des papiers d’un PTM avec le traitement à l’ozone appliqué à 85°C sans NaOH.....	119
Tableau A.5	Propriétés des pâtes et papiers d’un PTM avec le traitement à l’ozone appliqué à 85°C avec 0,5% NaOH.....	120
Tableau B.1	Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un TMP traditionnel	121
Tableau B.2	Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un TMP traité par l’ozone en différent niveau de pH (pH=4,15).....	122

Tableau B.3 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un TMP traité par l'ozone en différent niveau de pH (pH=4,65)	123
Tableau B.4 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un TMP traité par l'ozone en différent niveau de pH (pH=5,4)	124
Tableau B.5 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un TMP traité par l'ozone en différent niveau de pH (pH=6,15)	125
Tableau B.6 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un TMP traité par l'ozone en différent niveau de pH (pH=7,1)	126
Tableau B.7 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un TMP traditionnel	127
Tableau B.8 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un TMP avec le traitement à l'hydroxyde de sodium	128
Tableau B.9 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un TMP avec le traitement à l'ozone (1% O ₃)	129
Tableau B.10 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un TMP avec le traitement à l'ozone (1,5% O ₃)	130
Tableau B.11 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un TMP avec le traitement à l'ozone (2% O ₃)	131
Tableau B.12 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un TMP avec le traitement à l'oxygène (5% O ₂)	132
Tableau C.1 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un raffinage sélectif	133
Tableau C.2 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un raffinage sélectif (mélangé avec les fines primaires)	134
Tableau C.3 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un raffinage sélectif combiné avec le traitement à l'ozone (1%O ₃)	135
Tableau C.4 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un raffinage sélectif combiné avec le traitement à l'ozone (1%O ₃ , mélangé avec les fines primaires)	136
Tableau C.5 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un raffinage sélectif combiné avec le traitement à l'ozone (1,5%O ₃)	137
Tableau C.6 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un raffinage sélectif combiné avec le traitement à l'ozone (1,5%O ₃ , mélangé avec les fines primaires)	138
Tableau C.7 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un raffinage sélectif combiné avec le traitement à l'ozone (2%O ₃)	139
Tableau C.8 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un raffinage sélectif combiné avec le traitement à l'ozone (2%O ₃ , mélangé avec les fines primaires)	140

Liste des Abréviations

UQTR	Université du Québec à Trois-Rivières
CRML	Centre de Recherche sur Matériaux Lignocellulosique
CRSNG	Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (NSERC)
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
PTM	Pâte Thermomécanique
PMM	Pâte Mécanique de Meule
PMR	Pâte Mécanique de Raffineur
PCTM	Pâte Chimico-Thermomécanique
PCM	Pâte Chimico-Mécanique
LWC	Papier couché léger
CSF	Canadian Standard Freeness
FQA	Appareil d'analyse optique des fibres
WRV	Valeur de rétention d'eau
BMN	Bauer McNett
SF	Selective refining of long fibre fraction

Chapitre 1 - Introduction

1.1 Fondement de la recherche

La pâte à haut rendement représente une part importante dans la fabrication mondiale de papier, surtout la pâte thermomécanique (PTM) et la pâte chimicothermomécanique (PCTM). En 2008, la capacité de production de la pâte mécanique était de 44,8 millions de tonnes par année, ce qui représente 11% de la production totale de pâte. La pâte à haut rendement permet d'utiliser un pourcentage beaucoup plus élevé de fibres de bois que la pâte chimique. La constante augmentation de la demande en matières fibreuses et le coût des pâtes chimiques ont rendu la pâte à haut rendement de plus en plus populaire. Mais il y a aussi quelques désavantages, dont le principal est la consommation d'énergie qui se situe entre 1500 et 3000 kWh/t, selon les essences de bois, les procédés et les indices d'égouttage. Le secteur de fabrication des pâtes thermomécaniques est le plus grand consommateur d'électricité. Comme la majorité de l'énergie consommée se transforme en vapeur et ne sert pas au développement de la fibre, le potentiel de réduction énergétique est important.

Le prétraitement chimique des copeaux de bois offre une opportunité pour réduire la consommation d'électricité et améliorer la résistance des pâtes. L'ozone est un oxydant chimique attrayant, qui est déjà couramment utilisé dans le blanchiment de la pâte chimique. De nombreux travaux ont été faits sur les traitements des pâtes mécaniques raffinées pour améliorer les propriétés de la pâte. L'ozonation pourrait créer des groupements carboxyliques dans la structure de la lignine, ce qui pourraient améliorer la création de liaisons hydrogène, des liens essentiels entre les fibres [1]. Les effets du traitement de la pâte mécanique par l'ozone dépendent aussi du procédé de mise en pâte (PTM, PCTM, PMM). Il est donc très intéressant de rechercher l'utilisation d'ozone dans la pâte mécanique.

1.2 Problématique

La problématique reliée à l'application d'ozone lors de la mise en pâte mécanique contient principalement trois volets.

- L'influence du traitement à l'ozone sur les propriétés de résistance n'est pas encore complètement connue. Dans la plupart des essais, les augmentations de l'indice de rupture et de la résistance à l'éclatement sont facilement identifiables, mais l'influence sur l'indice de déchirure varie grandement. Dans une certaine mesure, la variation de l'indice de déchirure dépend du type de pâte et des conditions de traitement [2]. En résumé, une meilleure compréhension du mécanisme du traitement à l'ozone dans la mise en pâte mécanique est nécessaire avant d'optimiser les propriétés de résistance.
- La blancheur a baissé significativement après le traitement à l'ozone [3]. La raison de cette baisse semble être le changement de coefficient de dispersion de la lumière qui survient suite à la formation de nouveaux groupements chromophores. Cependant, il a été prouvé que la capacité de blanchiment pourrait être maintenue quand les conditions de traitement sont correctement contrôlées, si le dosage d'ozone est limité.
- Une décroissance du rendement de pâte en fonction du dosage d'ozone a été observée [4]. Une partie des matières organiques surtout les matières extractibles ont été enlevées des fibres et ont transféré dans l'effluent. La charge de polluant dans l'effluent a été ainsi accrue.

Il est donc primordial, si l'on envisage l'utilisation de l'ozone pour la pâte à haut rendement, de comprendre les divers processus en cause, leur relation avec les conditions d'opérations, et les paramètres permettant d'obtenir un traitement reproductible et stable. Ce dernier point est aussi très important puisque la revue de la littérature montre de fortes variations dans les résultats obtenus par différents chercheurs. Il semble donc que ce procédé est difficile à contrôler adéquatement.

Chapitre 2 - Revue de la littérature

2.1 Mécanisme de réaction de l'ozone

Étant l'un des plus forts oxydants disponibles dans l'industrie papetière, l'ozone pourrait être utilisé dans la mise de pâte chimique ou mécanique. Outre l'application de l'ozone dans le procédé de blanchiment, l'ozone est aussi intéressant pour la mise de pâte à haut rendement pour réduire la consommation d'électricité du procédé de PTM ou de PCTM.

2.1.1 Caractéristiques physiques et chimiques de l'ozone

L'ozone est une molécule triatomique comportant trois atomes d'oxygène. Sa structure est une résonance entre trois états, comme montré à la Figure 2.1. Il est un agent oxydant puissant, plus fort que l'oxygène, mais il est non stable à haute concentration [5]. L'ozone est un gaz bleu pâle; sa solubilité dans l'eau est très basse, mais celle dans les solvants inertes non-polarisés, dans lesquels il deviendra un liquide bleu, est beaucoup plus haute. Contrairement à l'oxygène qui est inodore, l'ozone est perçu facilement par l'odorat humain. L'ozone devient un liquide noir à -112°C . Il est très dangereux de chauffer ce liquide jusqu'à son point d'ébullition, car une détonation a lieu lorsque les deux états de l'ozone, gazeux et liquide, existent en même temps [6]. À une faible concentration dans l'air, l'ozone peut aisément détruire les matériaux organiques, par exemple, les latex et les plastiques. Généralement, l'ozone est généré à partir d'un courant d'air sec ou d'oxygène qui traverse la zone entre des électrodes où une décharge électrique se produit. Il y a une grande variété de produits qui absorbent l'ozone en solution [7].

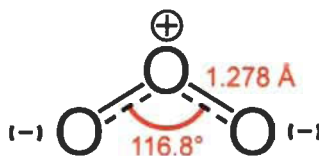


Figure 2.1 La structure chimique de l'ozone

Du point de vue chimique, l’ozone réagit sur la majorité des composants du bois, comme la cellulose, les hémicelluloses et la lignine [8]. L’ozone peut dégrader les hydrates de carbone du bois, mais il n’influence pas la partie cristalline de la cellulose [9]. L’ozonation s’utilise dans le procédé de blanchiment des pâtes chimiques où la délignification et le blanchiment sont remarqués. Avec la pâte mécanique, l’ozone réagit avec les mêmes composants du bois que lorsqu’il est utilisé sur la pâte chimique, donc l’ozonation peut aussi être utilisée lors de la mise de pâte à haut rendement. L’ozonation agit à la surface des fibres pour faciliter leur séparation. De plus, les matières extractibles du bois, qui sont normalement inutiles pour la fabrication du papier, peuvent être détruites sélectivement. À cause de la super réactivité de l’ozone, sa perméabilité et son ratio de transfert vont énormément influencer les résultats d’ozonation [10]. Il est aussi important d’étudier comment les caractéristiques physiques du bois vont affecter l’ozonation.

Au niveau des propriétés du gaz, l’ozone peut s’appliquer directement dans une phase solide qui contient beaucoup de cellulose, d’hémicellulose et de lignine, et la dissolution de l’ozone dans un liquide avant de l’utiliser n’est pas nécessaire. Osawa [11] a indiqué, dans une recherche portant sur l’utilisation d’ozone avec la pâte kraft, que l’application de solvants organiques préférés par la lignine n’aide pas l’ozone pour attaquer les lignines spécifiquement, mais il influence remarquablement le taux de réaction. L’ozone réagit plus vite sur la paroi des fibres quand il opère dans une phase gazeuse, avec une concentration d’ozone en haut du point de saturation.

2.1.2 Effets de l’ozone sur la morphologie des fibres

2.1.2.1 La morphologie et la chimie des fibres

Il y a deux groupes de fibres principales, celles du bois feuillus et celles du bois résineux. La densité des bois feuillus est généralement plus haute que celle des bois résineux. Dans les bois, les fibres sont organisées parallèlement au tronc. La lamelle mitoyenne sépare les fibres et agit comme une colle entre elles, comme montrée à la Figure 2.2 [12]. La paroi des fibres contient la paroi primaire (P) et la paroi secondaire

(S), qui elle-même consiste en trois couches différentes : S1, S2 et S3. La paroi S2 est environ dix fois plus épaisse que les deux autres.

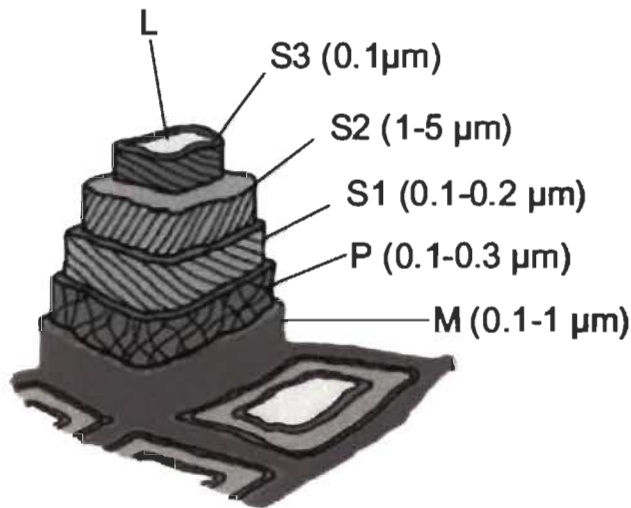


Figure 2.2 Les différentes couches de la paroi de la fibre [12]

Pour une même essence de bois, les fibres sont différentes en morphologie, géométrie et composition chimique. La plus grande variation est entre le bois d'été et le bois de printemps. L'épaisseur moyenne des fibres de bois de printemps est de 2,3 μm et celle du bois d'été est de 4,5 μm [13]. Les fibres des bois de printemps se développent quand le temps d'exposition solaire augmente. Ces fibres ont un diamètre plus large et une paroi de fibre plus mince. Pendant l'été, la vitesse de croissance baisse et la fonction qui prend de l'importance pour les fibres est le renforcement de la structure du bois. Les fibres développées durant cette période ont un diamètre radial plus petit, une paroi de fibre plus épaisse, et une couleur plus foncée créant un cercle annuel visible. Naturellement, les fibres du bois de printemps ne réagissent pas de la même façon dans les procédés de mise en pâte mécanique que celles du bois d'été. La Figure 2.3 [14] montre une image de section transversale des fibres du bois.

Les fibres contiennent de la cellulose, des hémicelluloses, de la lignine et des matières extractibles. La Figure 2.4 [15] montre la distribution de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine pour une fibre de bois résineux. Le contenu en lignine est plus haut dans la lamelle mitoyenne et plus basse dans la couche S3 de la paroi secondaire. Presque

tous les composants de la fibre native restent dans la pâte mécanique, comparativement à la pâte chimique où la lignine est enlevée presque totalement.

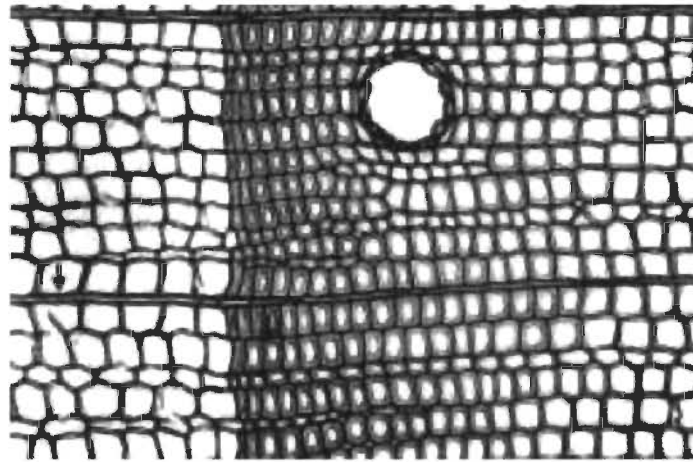


Figure 2.3 Les fibres de bois de printemps à gauche ont des lumens plus larges et des parois plus minces, celles du bois d'été au milieu ont des lumens plus petits et des parois plus épaisses [14]

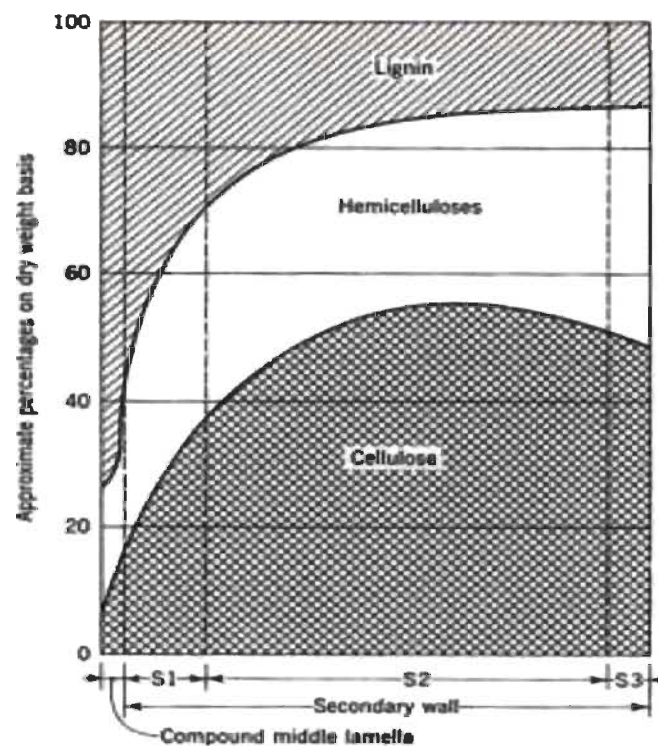


Figure 2.4 Composition chimique des différentes couches de la paroi des fibres [15]

2.1.2.2 Effets de l’ozone sur la morphologie des fibres des pâtes mécaniques

Dans la mise de pâte mécanique, l’ozone réagit premièrement avec les composants situés à la surface des fibres [16]. L’ozone attaque la lignine dans la paroi primaire, la couche S1 et la couche intercellulaire, ainsi que les polysaccharides dans la paroi secondaire. Puisque l’ozone est un agent oxydant gazeux, fort et difficilement soluble dans l’eau, on pourrait supposer qu’il réagit rapidement à la surface des fibres, étant alors incapable de pénétrer profondément dans la paroi de la fibre [17]. Ainsi, les sections transversales des parois de fibre ne seraient pas détruites et la rigidité des fibres serait maintenue [18].

Il y a deux mécanismes pour augmenter la résistance de la pâte mécanique par l’ozonation. Premièrement, la modification de la structure de la lignine augmente le pouvoir hydrophylque des pâtes [19]. Deuxièmement, l’ozone modifie la surface des fibres par la production de groupes qui consolident les liaisons entre les fibres. Ce dernier mécanisme peut être démontré par l’observation de la surface des films de cellulose et des fibres de pâte après l’ozonation [20, 21]. Hosokawa [22] a conclu que 70-80 % d’augmentation de la résistance de pâte mécanique est causée par la modification de la surface des fibres, le restant soit 20-30% est attribuée à l’amélioration de la plasticité des fibres. Kubo [23] a indiqué que la résistance des pâtes est augmentée principalement par la modification de la surface des fibres. Kibblewhite [17] a montré que dans une mise de pâte thermomécanique à haute température, l’ozone modifie de façon évidente la lignine et la surface des fibres, ce qui résulte en des fibres qui pourraient ainsi être détachées et fibrillées sélectivement pendant le raffinage. Cependant, le procédé de raffinage sans ozonation donne plus de fibres coupées. En plus, la pâte après l’ozonation contient une grande quantité des fines fibrillés qui ont une concentration de lignine faible, ce qui pourrait augmenter la capacité de liaison de la pâte.

2.1.3 Effets de l’ozone sur la lignine

Pour les fibres de pâte mécanique, la teneur en lignine est près de 30%, mais la surface des fibres est couverte de beaucoup plus de lignine et de matières extractibles, soit une

teneur de 50 à 75% [24]. Contrairement à la cellulose, la lignine et les matières extractibles sont hydrophobiques, et elles ont une influence négative sur la capacité de liaison entre les fibres [18]. Les parties hydrophobes à la surface des fibres de pâte mécanique réduisent l'adhérence des fibres et la capacité d'adsorption [25]. La lignine est la cause du jaunissement du papier par la chaleur, la pollution ou la lumière solaire. Une haute température est requise durant le procédé de mise en pâte mécanique pour atteindre le point de ramollissement de la lignine, ou sa température de transition vitreuse.

Il est généralement admis que l'ozone réagit essentiellement avec la lignine dans les pâtes [26]. Beaucoup de recherches ont été faites pour trouver les effets de l'ozonation sur la lignine. L'ozone modifie la lignine principalement de trois façons : 1) les chaînes latérales sont attaquées s'accompagnant d'une dépolymérisation des macromolécules, 2) les noyaux aromatiques sont ouverts en conséquence de l'oxydation, 3) des acides organiques hydrosolubles sont formés. Plusieurs groupes carbonyles et carboxyles sont générés [27], favorisant la création de liaisons hydrogènes qui lient les fibres et augmentent la résistance et la cohésion des pâtes [28]. Après l'oxydation de la lignine, une modification de la surface des fibres est observée qui favorise l'hydrophilicité [28], [29].

Les lignines sont des polymères de monolignols. Il existe au moins trois types de monomères différents : 1) l'alcool coumarylique, appelé unité H, sans groupe méthoxyle; 2) l'alcool coniférylique, appelé unité G, contenant un groupe méthoxyle; 3) l'alcool sinapylique, appelé unité S, à deux groupes méthoxyles. Kojima et al. [30] a indiqué que l'ozone réagit plus avec les lignines en forme d'unité S qu'en forme d'unité G.

Kojima et Yoon [31] a présenté une étude concernant l'extraction de lignine après l'ozonation. Accompagnant l'extraction, les lignines ozonisées dans la paroi cellulaire sont dissoutes progressivement à partir de l'épiderme. Des régions où le contenu en lignine est moins que 1% peut se former par la dissolution de la lignine après l'ozonation. Il y a deux facteurs principaux en cause : 1) les produits chimiques et leurs concentrations dans la solution d'extraction, 2) la période d'ozonation. Ces régions,

observées dans la couche externe de la paroi cellulaire, semblent être générées à partir du début de l'ozonation. Les propriétés de surface des pâtes sont modifiées au premier stade d'ozonation, et elles vont influencer fortement la capacité de raffinage et la résistance de pâte.

Robert et al. [32] ont étudié les caractéristiques de la lignine ozonisée de pâte thermomécanique de résineux. Les résultats montrent que la lignine ozonisée de pâte thermomécanique est moins structurellement modifiée que celle de pâte chimique. Ils ont remarqué qu'il n'y a pas de relation entre l'augmentation de la résistance et la formation de groupements carbonyles. L'analyse de GPC a montré que la structure polymérique de la lignine de pâte mécanique n'est pas dégradée par l'ozone. Il a suggéré que la modification principale est la flexibilité des fibres, ce qui pourrait aussi expliquer l'augmentation de la résistance des pâtes.

2.1.4 Effets de l'ozone sur la cellulose et les matières extractibles

La cellulose représente environ 44% de la composition de la fibre. De poids moléculaire élevé, la cellulose possède une structure à chaîne linéaire. À l'état pur, elle est tendre, souple et blanche [33]. Les hémicelluloses sont un groupe de substances voisines de la cellulose, mais elles ont un poids moléculaire inférieur et une structure à chaînes plus complexes. Dans le cas des pâtes mécaniques, les autres composants dans la paroi des fibres protègent la cellulose, de sorte qu'elle ne réagirait pas beaucoup avec l'ozone [27].

Il y a quelques matières qui vont être extraites pendant le processus de mise en pâte. Ils constituent environ 2-8% de la composition totale, dépendant des essences de bois et de l'âge de l'arbre. Le contenu élevé en matières extractibles induit essentiellement des problèmes de dépôt à la machine à papier [34]. À cause du problème de poix, les essences, telles que les pins ne sont pas acceptables pour la mise en pâte mécanique de meule. Le traitement à l'ozone semble une façon utile pour éliminer les matières extractibles juste après le procédé du meulage dans une mise de pâte à basse consistance. Il a été indiqué que 0,8-0,9 kg de matières extractibles pourraient être éliminées par 1kg

d'ozone, avec une dégradation plus élevée pour les acides résiniques et les triglycérides [4].

Lecourt et al. ont montré qu'avec 1% d'ozone appliqué sur les rejets avant le raffinage, 60% des matières extractibles de bois sont dégradées. Dans le but de chercher quelles matières extractibles sont dégradées par l'ozone, une PTM de bois résineux traitée avec différentes charges d'ozone a été produite. Les résultats montrent que 2% d'ozone est suffisant pour dégrader la majorité des matières extractibles, les détails sont présentés au Tableau 2.1 [1].

Tableau 2.1 La dégradation des matières extractibles avec 2% d'ozone [1]

Composants	Lignanes	Stérols	Triglycérides & acides gras	Steryl esters	Acides résiniques
% Dégradation	85	55	45	~40	35

2.2 Introduction d'ozone dans la mise en pâte mécanique

Les propriétés de résistance de la pâte mécanique sont plus faibles que celles de la pâte chimique, par exemple la pâte kraft, ce qui limite l'utilisation de la pâte mécanique à des fins multiples. Pour cette raison, plusieurs essais ont été faits pour augmenter les propriétés des pâtes mécaniques [35-38]. Une façon efficace d'améliorer les propriétés de résistance est de réaliser un traitement chimique doux pendant ou après le stade de raffinage. Les résultats des études montrent qu'une amélioration significative des propriétés de résistance pourrait être atteinte par ce type de traitement. L'ozone a été utilisé pour la première fois dans un procédé de mise en pâte mécanique en 1964 [39]. Il a été appliqué sur les pâtes mécaniques après le raffinage primaire pour réduire la consommation d'énergie et augmenter la qualité des pâtes (PTM, PCTM) ou après le raffinage secondaire pour augmenter la résistance des pâtes (PMM, PRM, PTM) [3, 29, 40-43]. L'efficacité pourrait être classifiée comme : PTM > PRM > PMM.

Pour les pâtes thermomécaniques, le traitement à l'ozone est initialement utilisé avec les pâtes recueillies après le raffinage ou sur les rejets. En 1977, le premier essai de traitement interstade avec les pâtes thermomécaniques ozonisées a été rapporté par

Frizvold [44] en Norvège. Il a indiqué qu'avec une charge d'ozone de 2,5%, l'énergie spécifique pourrait diminuer d'environ 30% pour produire une pâte thermomécanique dont l'indice d'égouttage est de 100 mL. En 1980, Heitner et al. [45] ont montré que l'énergie spécifique de raffinage requise pour produire une pâte aux propriétés de résistance données avec les rejets ozonisés est moins que celle avec les rejets sans traitement. Dans la même année, le traitement à l'ozone est appliqué sur des bois feuillus dans l'usine pilote de l'institut PFI [46]. Les résultats montrent une augmentation des propriétés de résistance et une économie d'énergie. Kojima et al. ont indiqué que le traitement à l'ozone permet de produire une PCTM avec des propriétés de résistance plus élevée, lorsque le bois feuillus est utilisé, par exemple le bouleau et le chêne [47].

À ce moment-là, le problème principal limitant l'application d'ozone à l'échelle industrielle est le coût élevé d'ozone et la capacité d'équipement pour mélanger l'ozone afin qu'il puisse bien réagir avec les pâtes. Les études préliminaires nous aident pour bien comprendre les aspects fondamentaux de l'application d'ozone. En vue de développer l'utilisation d'ozone dans l'industrie papetière, non seulement l'économie d'énergie doit être considérée, mais aussi la matière première, la qualité des pâtes, le blanchiment des pâtes, la performance des pâtes dans la machine à papier et la nature des effluents de la mise de pâte.

2.2.1 Économies d'énergie par l'ozonation

Dans l'industrie papetière, l'énergie est un élément très important, représentant 15 à 30% [48] des coûts de production. Clairement, l'utilisation d'énergie doit être contrôlée efficacement afin de diminuer l'impact sur la marge bénéficiaire du produit. Un des plus grands désavantages de la mise en pâte à haut rendement est la consommation d'énergie élevée : entre 1500 et 3000 kWh/t, dépendant des espèces de bois, du procédé et de l'indice d'égouttage désiré [28]. L'énergie électrique est consommée principalement par les moteurs des machines dans la fabrication des pâtes mécaniques. L'énergie spécifique totale est liée aux produits finaux qui sont quantifiés normalement par leur indice d'égouttage; plus la consommation d'énergie est forte, plus l'indice d'égouttage sera faible. De plus, l'énergie doit être dépensée dans le procédé pour obtenir un papier ayant

une bonne cohésion, puisque la plupart du temps les propriétés de liaison sont fonction de l'énergie appliquée.

Les raffineurs, dans le procédé de mise en pâte thermomécanique, sont généralement alimentés par des moteurs électriques de 10-30 MW. La PTM est utilisée pour produire environ 80% du papier journal mondial. « Comment pourrait-on réduire la haute consommation d'énergie? » est de plus en plus une question urgente. Le Tableau 2.2 montre la consommation d'énergie typique d'un procédé PTM utilisant des copeaux d'épinette noire pour produire du papier journal [48].

Tableau 2.2 La consommation d'électricité et la production de vapeur dans un PTM typique [48]

	Production de vapeur (GJ/tonne sèche à l'air)	Consommation électrique (kWh/tonne sèche à l'air)
Manutention des copeaux		40
Raffineurs		2160
Pompes, tamis, agitateurs, soufflantes		240
Récupération de chaleur	5,5	10
Consommation totale	5,5	2450

Pour satisfaire la demande des clients, la qualité des pâtes produites par une usine doit normalement être dans une gamme de caractéristiques de qualité souhaitée, par exemple l'indice d'égouttage. Cette gamme est généralement définie par les limites supérieure et inférieure. Puisque l'indice d'égouttage et la consommation d'énergie spécifique sont liés inversement, quand l'indice d'égouttage est proche de la limite inférieure, plus d'énergie sera dépensée pour atteindre la qualité de pâte désirée. Quand l'indice d'égouttage est proche de la limite supérieure, la consommation d'énergie est optimale pour obtenir une qualité de pâte acceptable. La Figure 2.5 [49] montre les points de consigne de l'indice d'égouttage et la consommation d'énergie spécifique pour deux procédés de PTM hypothétiques, chaque procédé a une variabilité de l'indice d'égouttage différente. Le procédé avec la variabilité plus grande (± 15 mL) doit prendre un point de consigne de l'indice d'égouttage plus bas (135 mL) pour rester dans la limite

supérieure de 150 mL. Cependant, dans l'autre procédé, avec une variabilité moins grande (± 5 mL), le point de consigne de l'indice d'égouttage pourrait être augmenté à 145 mL. Le résultat donne une baisse potentielle de la consommation d'énergie spécifique (de 2000 à 1750 kWh/ tonne sèche à l'air dans cet exemple).

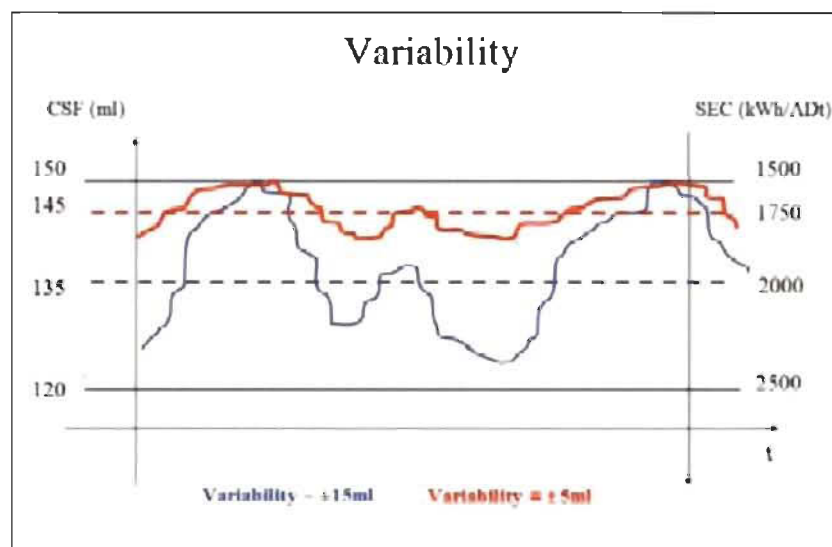


Figure 2.5 Comparaison l'indice d'égouttage avec la consommation d'énergie spécifique pour la PTM [49]

2.2.1.1 Application d'ozone dans le raffineur ou interstade

Le traitement à l'ozone pourrait être appliqué sur les copeaux, les pâtes primaires ou les rejets [2], comme montré à la Figure 2.6 [50]. Petit-Conil a rapporté une étude sur l'économie potentielle d'énergie avec des copeaux traités avec l'ozone. Les résultats montrent que la surface des copeaux n'est pas assez développée, limitant ainsi la pénétration de l'ozone dans les fibres. Une certaine réduction d'énergie est prouvée avec le traitement à l'ozone sur les rejets. Mais l'économie d'énergie principale pourrait être obtenue lorsque le traitement à l'ozone est utilisé sur les produits après le raffinage primaire. Il y a deux façons pour le réaliser : injecter l'ozone directement dans le raffineur secondaire ou traiter les pâtes avec l'ozone avant le raffinage secondaire.

Le procédé de mise en pâte est plus simple et le coût d'investissement plus bas, si on injecte l'ozone directement dans le raffineur secondaire. Mais comme le raffineur n'est pas conçu pour les réactions chimiques, il existe certains désavantages : la haute

température va accélérer la vitesse de décomposition de l’ozone, la consommation d’ozone va augmenter, etc. Avec un réacteur d’ozone, on pourrait mieux contrôler la réaction d’ozone en termes de température, de temps de rétention et de condition de mélange.

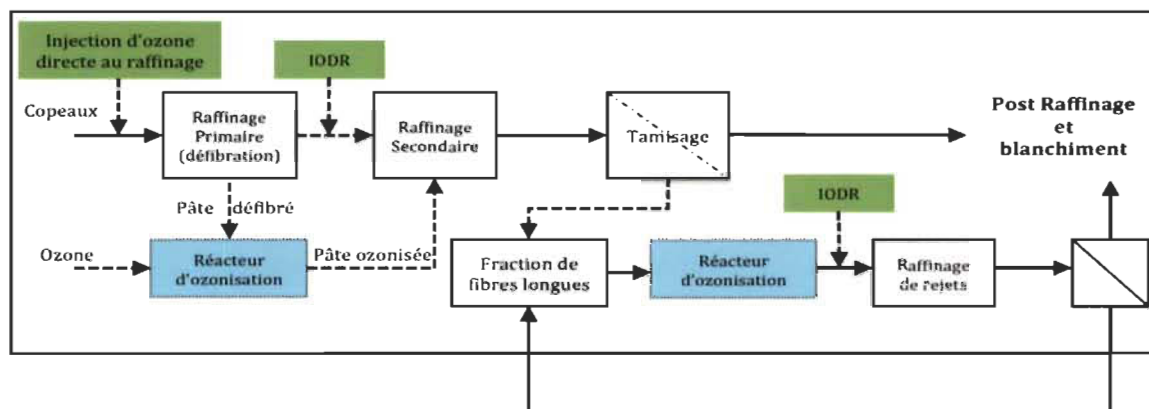


Figure 2.6 Le traitement à l’ozone dans la mise en pâte mécanique [50]

Dans la recherche de Cloutier et al. [50], deux essais ont été faits pour évaluer la réduction d’énergie dans le raffinage secondaire avec le traitement à l’ozone. Toutes les pâtes ont été raffinées à 100 mL de CSF. L’ozone a été ajouté dans l’œil du raffineur secondaire, et la consistance de la pâte était de 12 %. Le premier essai a utilisé un mélange de 75 % épinette noire avec 25 % sapin baumier, tandis que le deuxième a utilisé seulement de l’épinette noire. Les résultats montrent qu’avec une charge d’ozone de 4 %, la consommation d’électricité du premier essai a baissé de 32 % et celle du deuxième de 39 %, correspondant à 765 et 453 kWh par tonne métrique de pâte.

De Choudens et al. [51] ont indiqué que la concentration d’ozone dans le gaz peut influencer la qualité des pâtes, surtout quand l’ozone est fabriqué par l’oxygène comparé avec l’air. Cloutier a indiqué que lorsque la concentration d’ozone dans le courant de gaz est entre 6 % et 8 %, plus d’énergie a été sauvée dans les raffinages avec une charge d’ozone de 3 %.

Le traitement à l’ozone d’une pâte thermomécanique d’épinette de Norvège produite en usine pilote au Centre technique du papier (Grenoble, France) a été étudié [1]. L’ozone

est introduit dans l'œil du raffineur primaire ou secondaire, le contenu en ozone est environ de 1% sur les copeaux séchés au four. Étant un excellent mélangeur, le raffineur est censé augmenter l'efficacité des réactions chimiques. Les résultats montrent que l'énergie spécifique baisse quand l'indice d'égouttage baisse, avec une faible charge d'ozone injecté dans le raffineur primaire, comme montré à la Figure 2.7. Il est trouvé que 15-20% de l'énergie est sauvée, en associant un prétraitement mécanique sur les copeaux. Une PTM à un indice d'égouttage de 50 mL pourrait être obtenue avec une énergie spécifique de 2100 kWh/t lorsque les copeaux sont compressés et traités avec 1% d'ozone. Il est très intéressant de remarquer que l'ozone est encore efficace à haute température ($\sim 180^{\circ}\text{C}$) pendant le raffinage. Mais dans cette figure, on peut observer que l'énergie spécifique baisse quand l'indice d'égouttage baisse, démontrant qu'avec le traitement à l'ozone, les fibres sont coupées au raffinage plutôt que de se développer. On peut croire que le traitement à l'ozone a influencé la résistance intrinsèque des fibres. La bonne nouvelle est que l'ozone peut pénétrer dans les fibres rapidement.

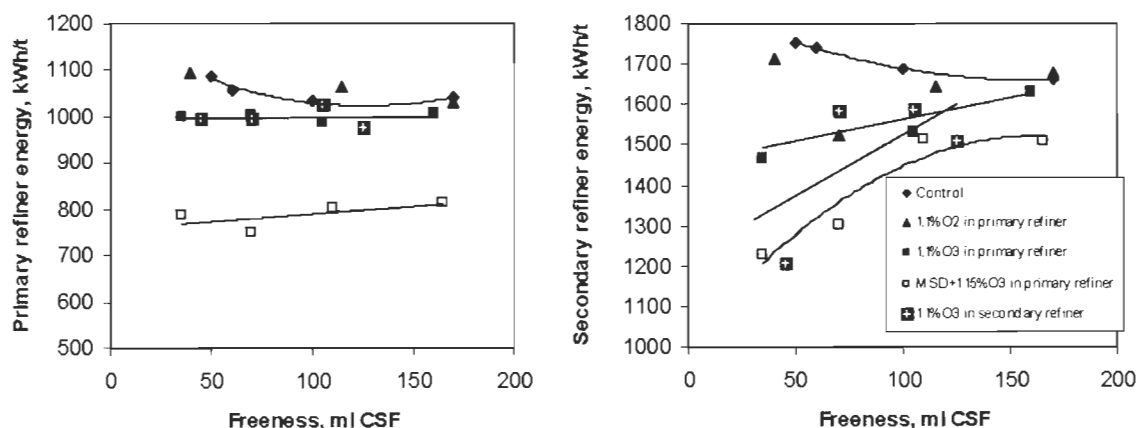


Figure 2.7 Évolution de l'énergie spécifique avec l'indice d'égouttage de PTM d'épinette [1]

Une étude a été réalisée pour comprendre l'effet de l'ozone sur l'économie d'énergie dans la mise en pâte à haut rendement de bois résineux et feuillus [28]. Le Tableau 2.3 présente les propriétés des pâtes et la consommation d'énergie de PTM et de PCTM, quand 3% d'ozone est utilisé pour les pâtes après le raffinage primaire, la consistance de la pâte primaire est 35%, le pH est 2.5, et un raffineur simple disque de 12 pouces est utilisé pour le deuxième stade de raffinage.

Pour le peuplier, l'économie d'énergie dans le deuxième stade est importante : 39% pour la PTM et 35% pour la PCTM. Dans les deux cas, la consommation d'énergie est réduite tout en constatant une augmentation de la qualité des pâtes. Pour la PTM d'épinette, le traitement à l'ozone a aussi donné un effet significatif sur la consommation d'énergie (approximativement 30% de réduction), ainsi que sur les propriétés des pâtes.

Tableau 2.3 Effet de l'ozone sur des PCTM et des PTM [28]

	Peuplier				Épinette	
	PTM		PCTM		PTM	
Charge d'ozone, %/pâte	0	3	0	3	0	3
Indice d'égouttage, mL	80	75	150	125	65	60
Main, cm ³ /g	2,36	2,45	1,67	1,64	2,23	1,92
Longueur de rupture, m	2800	4050	6150	6710	3250	5250
Indice d'éclatement, kPa m ² /g	1,05	1,80	3,30	4,15	1,60	2,75
Indice de déchirure, mN m ² /g	2,80	4,50	4,90	5,70	4,50	4,20
Degré de blancheur, % ISO	54,3	54,7	42,4	43,1	48,6	47,2
Énergie spécifique de raffinage au deuxième stade, kWh/t	2300	1400	1850	1200	1570	1100

La Figure 2.8 montre un autre exemple de résultats obtenus dans un procédé pilote utilisant un raffineur de 36" [4]. Les copeaux de pin et d'épinette sont traités avec l'ozone et les résultats sont comparés avec ceux obtenus des mêmes pâtes sans le traitement à l'ozone. Comparant les pâtes au même indice d'égouttage, environ 0,65 MWh par tonne de pâte d'énergie pourrait être sauvées avec une application d'ozone de 20 kg/t pour les pâtes thermomécaniques de pin et d'épinette. Après suppression du coût de production de l'ozone, l'épargne nette est 0,4 MWh par tonne de pâte. Le procédé n'est pas optimisé complètement et une plus grande économie est encore possible.

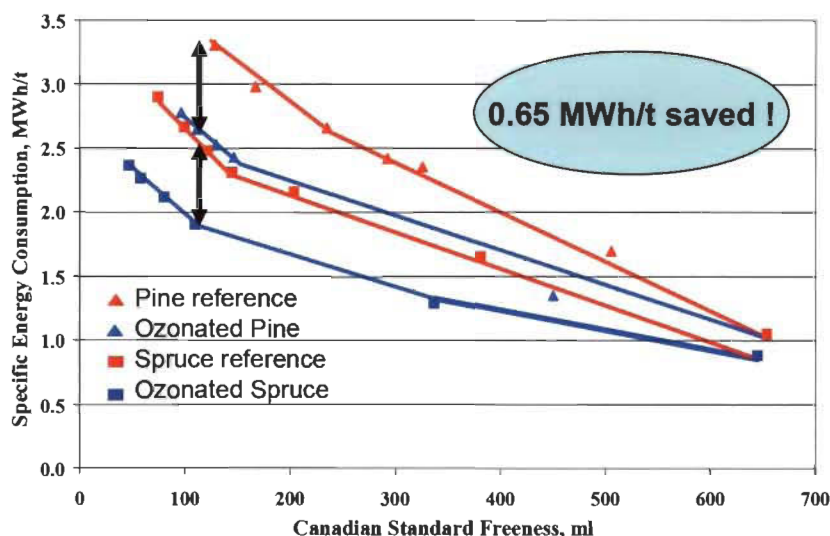


Figure 2.8 Effet de l’ozone sur la consommation d’énergie spécifique (20 kg l’ozone est appliqué pour chaque tonne de pâte) [4]

Le traitement à l’ozone a été introduit entre les deux stades de raffinage dans une mise en pâte thermomécanique de bois feuillus [52]. Deux pourcents d’hydroxyde de sodium ont été ajoutés après le traitement à l’ozone, cette quantité d’alcali avait été utilisée comme un prétraitement pour les copeaux, une pâte chimico-mécanique de bouleau a été produite avec une consommation d’énergie de 2300 kWh/t. La résistance mécanique intrinsèque des fibres de bouleau est très forte, si aucun prétraitement n’est effectué, l’énergie du raffinage va excéder la limite pratique et les fibres vont être détruites. Toutefois, le traitement interstage à l’ozone peut réduire l’énergie du raffinage totale de 3000 kWh/t à 1900 kWh/t, comme montré au Tableau 2.4.

Tableau 2.4 PTM de bouleau avec ou sans traitement à l’ozone [52]

Traitement	Indice d’égouttage, mL	Énergie spécifique de raffinage, kWh/t	Indice de rupture, Nm/g	Indice de déchirure, mN*m ² /g
Témoin	140	2600	10,5	1,9
2% O ₃ +1,5% NaOH	150	1770	25	3,3
1,5% NaOH	154	2270	17,5	2,6

2.2.1.2 Application d'ozone dans le raffinage de rejets

L'ozone réagit avec les matériaux extractibles du bois, et par conséquent les caractéristiques chimiques de la surface des fibres sont modifiées et aussi les qualités des pâtes. Quand l'ozone est utilisé dans les raffineurs, il se décompose à haute température en plus de réagir avec les composants de la paroi des fibres, ce qui diminue l'efficacité du traitement à l'ozone. Il semble que l'application d'ozone dans le raffinage de rejets est faisable [1].

Une recherche a été faite avec les rejets d'une mise en pâte thermomécanique d'épinette industrielle. Les rejets étaient traités avec l'ozone à différentes charges sans tampon de pH avant le raffinage de rejets, la température était de 60°C et la consistance de 35%. Le rendement de pâte a été influencé significativement quand la charge d'ozone était plus de 3%, ce qui a conduit à un pH de 3 en conséquence de la formation d'acide acétique, comme montré à la Figure 2.9. La consommation d'énergie de raffinage de rejets est descendue après le traitement à l'ozone, l'économie d'énergie est entre 20% et 30% avec une charge d'ozone de 1~2%, quand l'indice d'égouttage est de 100 mL, comme montré à la Figure 2.10.

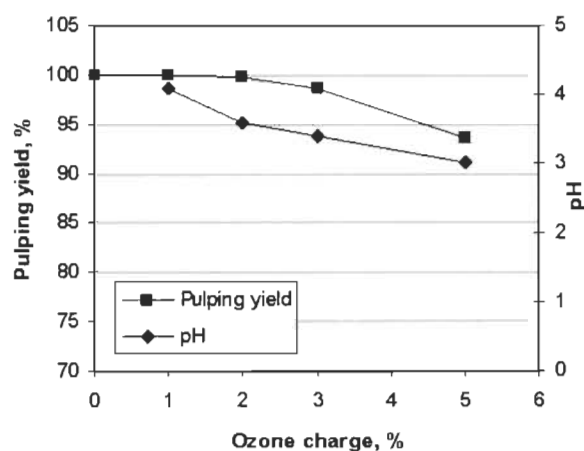


Figure 2.9 Influence de l'ozone sur le rendement en pâte et le pH après traitement des rejets de PTM d'épinette

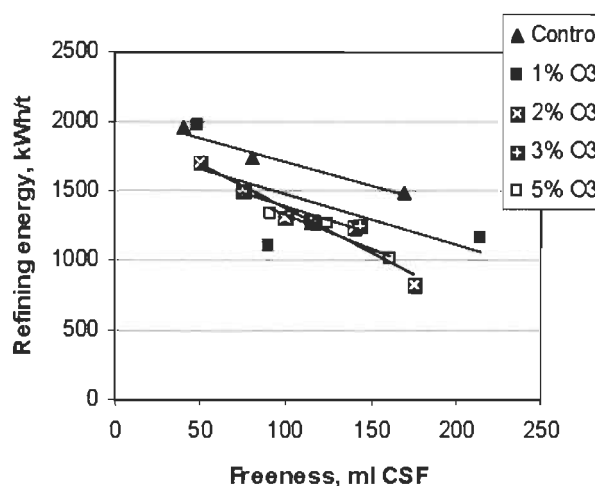


Figure 2.10 Énergie de raffinage des rejets d'une PTM après traitement à l'ozone

2.2.2 Influence de l'ozone sur les caractéristiques mécaniques des pâtes

2.2.2.1 Généralités

Les pâtes mécaniques sont composées de faisceaux de fibres grossières, de fibres individuelles, de fibres brisées et de fines. Plusieurs études sur les pâtes mécaniques ont montré que la relation entre les propriétés des fibres et la résistance des feuilles de pâte mécanique est assez complexe [53, 54]. Les fibres de pâte chimique contiennent très peu de lignine, alors il y a plus de groupes HO^- sur la surface pour former les liaisons que pour les fibres de pâte mécanique [55]. Pour les fibres de pâte mécanique qui sont plus rigides, quelques éléments sont importants comme : la liaison des fibres; la flexibilité des fibres; la fibrillation externe des fibres, surtout à température ambiante. La Figure 2.11 montre certaines interactions entre les fibres ou les fibrilles dans une pâte thermomécanique [12].

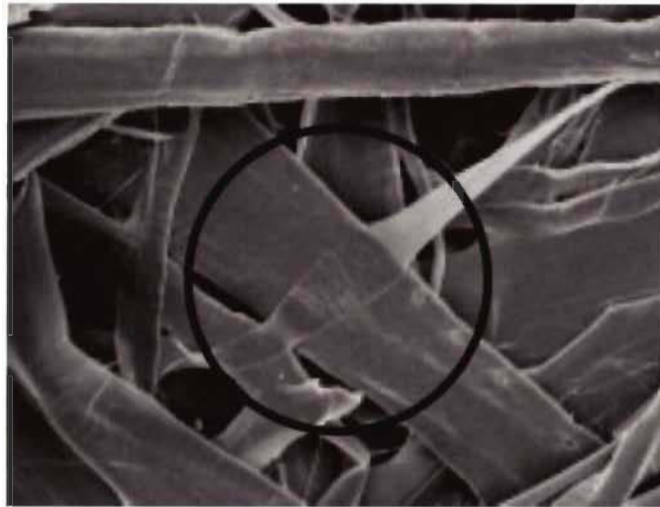


Figure 2.11 Image SEM de la fraction de fibres longues (Bauer McNett P16/R30) d'une pâte thermomécanique [12]

Normalement, les fibres de pâte mécanique ont un bon caractère de résistance, mais la résistance des feuilles fabriquées avec les pâtes mécaniques est faible, les liaisons entre les fibres étant relativement basses. Les raisons pour la faible résistance des feuilles de pâte mécanique comparées avec celles de pâte chimique pourraient être résumées comme suit:

- Les fibres de pâte mécanique sont courtes;
- La liaison entre les fibres est très faible.

Il est impossible d'augmenter la longueur des fibres avec un post traitement chimique, par exemple le traitement à l'ozone. Le nombre de fibres intactes pourrait augmenter quand la lignine et les hémicelluloses sont enlevés par un traitement chimique. Mais le but d'ajouter un post traitement chimique est plutôt de garder le rendement aussi haut que possible. Avec ce mécanisme, il n'est pas possible d'influencer les propriétés de résistance significativement. Le mécanisme le plus utile pour améliorer la résistance des pâtes mécaniques est une augmentation des liaisons entre les fibres.

Pendant le procédé de formation des feuilles, il y a deux conditions requises pour établir des liaisons entre les fibres [54, 56]. Tout d'abord, la formation de liaisons hydrogène entre les fibres doit être possible sur la surface des fibres en suspension dans l'eau. De

plus, après que les liaisons hydrogène seront installées, les surfaces des fibres adjacentes doivent être assez proches pendant le stade d'élimination de l'eau.

La résistance des feuilles fabriquées avec les pâtes thermomécaniques est faible parce que la capacité de liaison chimique pour les fibres est basse et que les fibres sont rigides et incompressibles. Par conséquent, les post traitements chimiques peuvent améliorer la formation des liaisons par ces deux mécanismes :

La capacité de liaison chimique des fibres peut augmenter mais la densité des feuilles ne va pas changer beaucoup parce que l'augmentation des liaisons chimiques n'influence ni la flexibilité ni la compressibilité des fibres.

La flexibilité et la compressibilité des fibres peuvent être améliorées. Pendant le stade de consolidation des feuilles, les fibres forment un réseau plus dense, et cet environnement peut promouvoir la formation de liaisons chimiques entre les fibres. Les fibres rigides influencent principalement la densité du réseau fibreux, ce qui va aussi influencer la densité des feuilles sèches [31, 52]. Alors, on pourrait croire qu'avec ce mécanisme c'est la fraction des fibres rigides qui va être le plus modifiée.

On pourrait supposer que l'effet du traitement à l'ozone dépend de l'augmentation de la capacité de liaison. Les propriétés de drainage d'une pâte dépendent, dans une certaine mesure, de la densité des feuilles humides pendant le procédé d'enlèvement de l'eau. Une augmentation de la capacité de liaison chimique des fibres ne pourrait donc pas influencer les propriétés de drainage. Si le traitement influence les fibres, une feuille humide plus dense sera fabriquée pendant le procédé d'enlèvement de l'eau et, de cette manière, les propriétés de drainage seraient changées. D'autre part, l'effet sur la flexibilité et la compressibilité des fibres est peut-être très léger, alors la densité des feuilles humides n'est pas influencée jusqu'au stade de pressage humide [44]. Dans ce cas, les propriétés de drainage ne vont pas être influencées.

La résistance à la rupture d'une feuille de pâte mécanique dépend de la surface de liaison des fibres [40]. L'augmentation de la capacité de liaison chimique et de la densité va aussi améliorer la résistance à la rupture.

Normalement, la surface liée pour les feuilles de pâte mécanique n'est pas grande. Alors, une augmentation de la capacité de liaison pourrait augmenter la résistance à la déchirure. Mais la résistance à la déchirure va baisser suite à une augmentation de la densité.

Un résumé des effets de différents mécanismes sur la capacité de liaison est montré au Tableau 2.5 [40]. Les effets du traitement à l'ozone pourraient probablement être expliqués par tous les mécanismes séparés.

Tableau 2.5 Effet de l'augmentation de la capacité de liaison sur quelques propriétés des pâtes par différents mécanismes (0=sans effet, +=effet positif, -=effet négatif) [40]

	Indice d'égouttage	Densité	Résistance à la rupture	Résistance à la déchirure
Augmentation de la capacité de liaison chimique	0	0	+	+
Augmentation de la capacité de liaison mécanique dans l'étape de drainage		+	+	+—
Augmentation de la capacité de liaison mécanique dans l'étape de pressage humide	0	+	+	+—

2.2.2.2 Influence de l'ozone sur les propriétés physiques des pâtes

Plusieurs études ont confirmé que le traitement à l'ozone a un effet considérable sur les propriétés des résistances des pâtes mécaniques [3, 19, 40, 57-59]. L'effet de l'ozone est attribué à la modification de la surface des fibres qui augmente leur caractéristique hydrophile. Ceci peut augmenter le pouvoir de former des liaisons entre les fibres, surtout celles qui contiennent beaucoup de lignine. L'effet de l'ozone sur les propriétés des pâtes varie souvent suivant le type de pâte [3, 58, 59], et la consistance de la pâte [40], etc. Le traitement à l'ozone a un effet positif sur l'indice de rupture, mais l'effet sur l'indice de déchirure n'est pas constant et semble influencé par le type de pâte. Il a rapporté que l'effet de l'ozone sur l'indice de déchirure pour les pâtes mécaniques est

plus fort que pour les pâtes de meule. Normalement, l'indice de déchirure augmente à son maximum quand la consommation d'ozone est 2 - 4 %, et baisse par la suite suivant la croissance de la consommation d'ozone.

Lecourt et al. [1] ont indiqué qu'au raffinage, si l'application d'ozone n'a pas influencé énormément le volume spécifique de la PTM (variation < 5%), l'indice de rupture était augmenté significativement, comme montré à la Figure 2.12. Quand l'ozone était ajouté au premier stade de raffinage, l'indice de rupture augmentait de 15% pour tous les niveaux d'indice d'égouttage. L'indice de déchirure n'était pas changé significativement pendant l'augmentation d'indice de rupture, sauf quand le traitement à l'ozone était combiné avec un prétraitement mécanique sur les copeaux. Le prétraitement mécanique a réduit la résistance intrinsèque des fibres, expliquant pourquoi l'indice de rupture n'était pas plus élevé quand le traitement à l'ozone était combiné avec le prétraitement mécanique. Le traitement à l'oxygène était aussi capable de produire une pâte de meilleure qualité à la même énergie spécifique. Il semble que l'ozone modifie la flexibilité des fibres sans dégradation intérieure, et il affecte quelques propriétés physiques des pâtes.

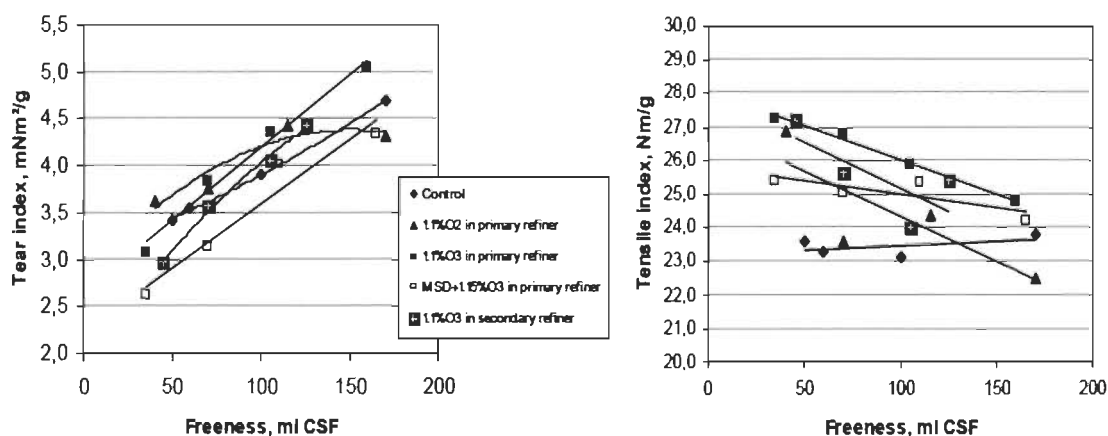


Figure 2.12 Évaluation de l'indice de déchirure et de rupture d'une PTM d'épinette à différents indices d'égouttage, lorsque les traitements à l'ozone et à l'oxygène sont appliqués individuellement au raffineur [1]

Il semble que le mécanisme de séparation des fibres est modifié. L'effet essentiel de l'ozone ou de l'oxygène était observé sur la possibilité de lier les fibres, comme montré

à la Figure 2.13. La chimie de la surface des fibres est modifiée par la création d'un plus grand nombre de liaisons hydrogènes. Parce que les fibres deviennent plus faciles à raffiner, la fibrillation des fibres est aussi améliorée. Finalement, le contenu en bûchettes a été réduit quand l'ozone était ajouté au raffinage.

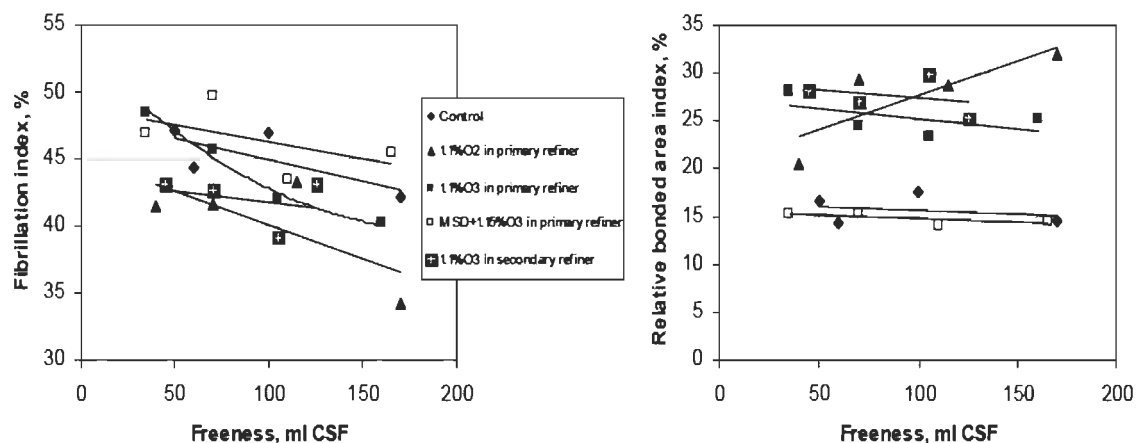


Figure 2.13 Évaluation de l'indice de fibrillation et de la surface de liaison d'une PTM d'épinette à différents indices d'égouttage, lorsque les traitements à l'ozone et à l'oxygène sont appliqués individuellement au raffineur [1]

Un essai a été fait pour évaluer l'influence du traitement à l'ozone sur les propriétés physiques des pâtes d'épinette (voir tableau 2.6) [2]. Le traitement à l'ozone a été appliqué sur les pâtes primaires dans un réacteur rotatif à 60°C. La charge d'ozone était de 1,1 % et la consistance de la pâte est de 30 %. Une amélioration des propriétés physiques a été observée : l'indice à la rupture a augmenté de 49 %, l'indice de déchirure a augmenté de 29 %, le contenu en bûchettes a baissé de 27 % et la largeur de bûchette a été divisée par deux. Cela confirme que le traitement à l'ozone peut accroître la capacité de raffinage des pâtes, mais il faut faire attention aux conditions au raffineur secondaire pour éviter la coupure des fibres.

Tableau 2.6 Comparaison d'une PTM d'épinette traditionnelle ou avec un traitement interstade à l'ozone [2]

	PTM	1,1 % O ₃
Indice d'égouttage, mL	155	135
Indice de rupture, N.m/g	25,1	37,3
Indice de déchirure, mN*m ² /g	5,09	6,54
Longueur moyenne des fibres, mm	1,53	0,94
Largeur moyenne des fibres, µm	29,8	38,6
Contenu en bûchettes, %	2,2	1,6
Longueur moyenne des bûchettes, mm	2,06	0,97

Dans la recherche de Petit-Conil et al. [28], l'application d'ozone dans la mise en pâte mécanique a été étudiée sur le bois feuillu et le bois résineux. Les pâtes thermomécaniques ont été traitées avec l'ozone dans un réacteur à température ambiante; la consistance des pâtes était de 35%; le pH a été ajusté par l'ajout d'acide sulfurique ou d'hydroxyde de sodium. Les résultats montrent que le traitement à l'ozone pourrait renforcer la longueur de rupture de la PTM d'épinette et de peuplier, surtout quand l'ozone réagit en milieu acide (pH=2,5). La résistance à la déchirure était aussi augmentée par l'usage d'ozone entre le raffinage primaire et le raffinage secondaire, comme montrée à la Figure 2.14. Pour une PTM d'épinette, le plus haut indice de déchirure a été observé avec une charge d'ozone de 2% à pH de 8,5. Ce résultat a déjà été confirmé par plusieurs essais, mais la raison n'est pas claire. Pour les PTM de peuplier, l'indice de déchirure a augmenté continuellement pour tous les niveaux de pH. Avec un traitement à l'ozone de 3%, l'indice de déchirure de cette pâte a doublé. Toutes les propriétés physiques de PTM d'épinette et de peuplier ont été améliorées par le traitement à l'ozone.

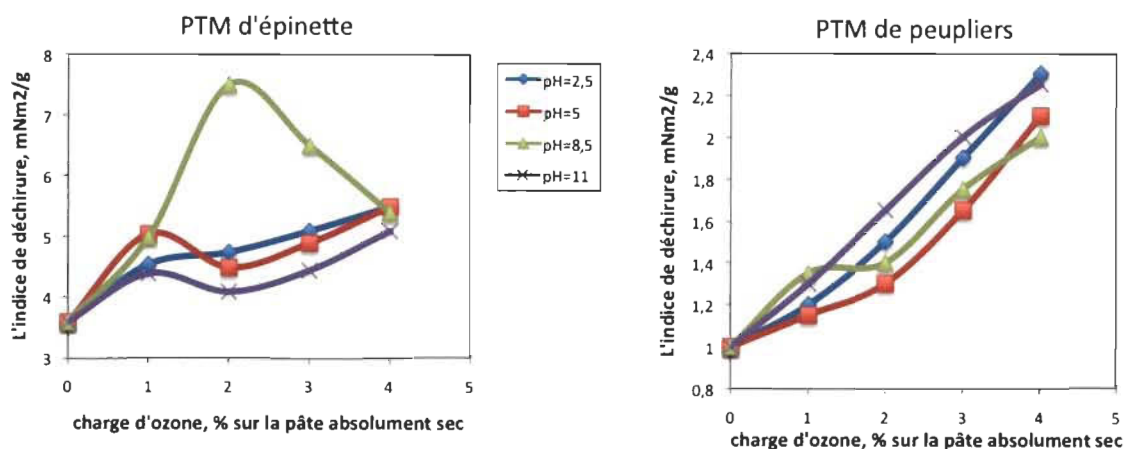


Figure 2.14 Évaluation de l'indice de déchirure d'une PTM d'épinette et de peuplier avec différentes charges d'ozone [28]

Dans une autre étude [4], les PTM d'épinette et de pin ont été traitées avec l'ozone, puis comparées avec les pâtes sans traitement. Les propriétés de résistance ont été comparées au même niveau d'indice d'égouttage, comme montré au Tableau 2.7. La longueur des fibres a augmenté parce que le traitement à l'ozone permet de ramollir les fibres.

Tableau 2.7 Comparaison des propriétés physiques des pâtes traitées avec l'ozone ou non, 20 kg d'ozone par tonne de pâte [4]

	Épinette témoin	Épinette ozonée	Pin témoin	Pin ozoné
Consommation d'énergie à 100 mL CSF	100	76	125	103
Indice de rupture	100	130	65	100
Indice de déchirure	100	110	62	85
Longueur des fibres	100	105	75	90

Un essai a été fait pour évaluer l'influence du traitement à l'ozone sur la fraction des fibres grossières [40]. Le traitement à l'ozone a été appliqué sur la fraction des fibres de 50 mailles/po, et ensuite toutes les fractions des fibres ont été mélangées. L'ozone a eu un effet positif sur l'indice de rupture pour les deux traitements. Mais pour le traitement avec la fraction des fibres grossières, l'indice de déchirure a baissé avec l'ajout d'ozone.

Tableau 2.8 L'influence du traitement à l'ozone sur les propriétés de résistance appliqué dans la fraction des fibres grossières [40]

		Témoin	Fraction > 50 mailles traitée			Pâtes entières traitées		
Consommation d'ozone	% sur les pâtes traitées	0	3,0	5,5	10,0	1,1	2,1	4,1
	% sur les pâtes totales	0	1,0	1,8	3,3	1,1	2,1	4,1
Densité apparente, g/cm ³		0,389	0,412	0,431	0,446	0,398	0,409	0,434
Indice de rupture, N.m/g		28,2	34,3	36,3	38,7	32,4	34,7	38,5
Indice de déchirure, mN*m ² /g		3,13	3,01	2,95	2,85	2,97	3,14	3,11

2.2.3 Influence de l'ozone sur les caractéristiques optiques des pâtes

Dans plusieurs recherches, le traitement à l'ozone a un effet négatif sur les propriétés optiques pour les pâtes mécaniques, par exemple la blancheur, la stabilité de blancheur et l'opacité. Le traitement à l'ozone influe sur les paramètres optiques par modification des chromophores et de la capacité de former des liaisons optiquement actives [3, 19, 57]. En 1997, Soteland [60] a indiqué que le traitement à l'ozone peut augmenter la résistance des pâtes mécaniques. En générant plus de liaisons entre les fibres, la diffusion de la lumière des feuilles va baisser, ce qui entraîne une blancheur plus basse.

Une PTM d'épinette a été traitée avec l'ozone dans les raffinages primaire et secondaire [1]. L'application d'oxygène et d'ozone a augmenté la blancheur de la PTM avant le procédé de blanchiment, comme montré à la Figure 2.15. L'efficacité était plus haute quand le gaz a été injecté dans le raffineur primaire. Pendant le procédé de défibrage et de raffinage, l'ozone a réagi avec les composants de la paroi des fibres, ce qui a limité la génération des chromophores. L'ozone n'a pas eu un effet significatif sur le coefficient de diffusion.

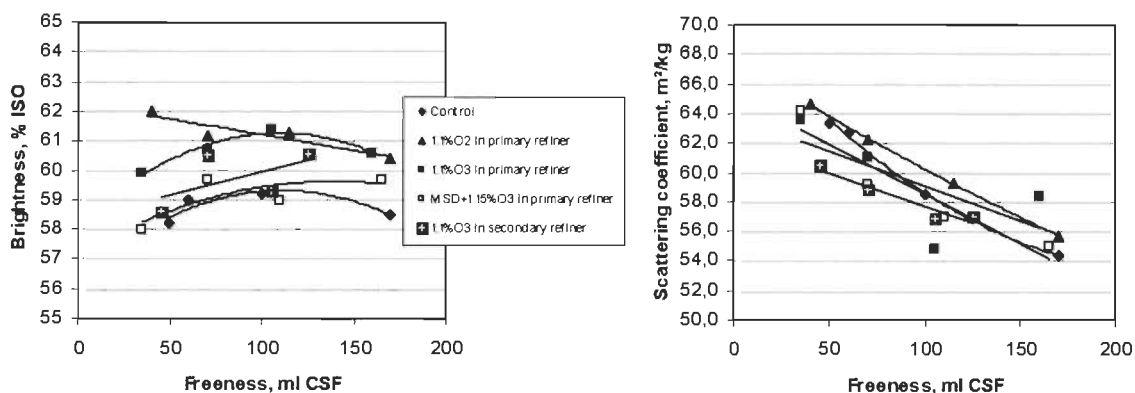


Figure 2.15 Évaluation de la blancheur et du coefficient de diffusion d'une PTM d'épinette à différents indices d'égouttage, lorsque les traitements à l'ozone et à l'oxygène sont appliqués individuellement au raffineur [1]

Dans la recherche de Petit-Conil et al. [28], la blancheur de la PTM de peuplier n'a pas changé beaucoup en fonction de la charge d'ozone et du pH, comme montré à la Figure 2.16. Il semble que l'ozone a eu un effet négatif limité sur cette propriété. Pour l'épinette, le résultat a été influencé par le pH du traitement à l'ozone. En milieu acide, la blancheur a augmenté surtout quand la charge d'ozone est de moins de 3%, mais elle a baissé très vite en milieu alcalin. Le contenu différent de lignine entre les bois feuillus et les bois résineux pourrait expliquer ce phénomène. Il a indiqué qu'après le blanchiment au peroxyde alcalin, la PTM d'épinette et de peuplier a atteint une haute blancheur. Il est intéressant de remarquer la stabilité du coefficient de diffusion de la PTM de peuplier. Mais le coefficient de diffusion de la PTM d'épinette a été réduit un peu, dû à la délignification et à la modification de la paroi de la fibre avec une diminution du rendement.

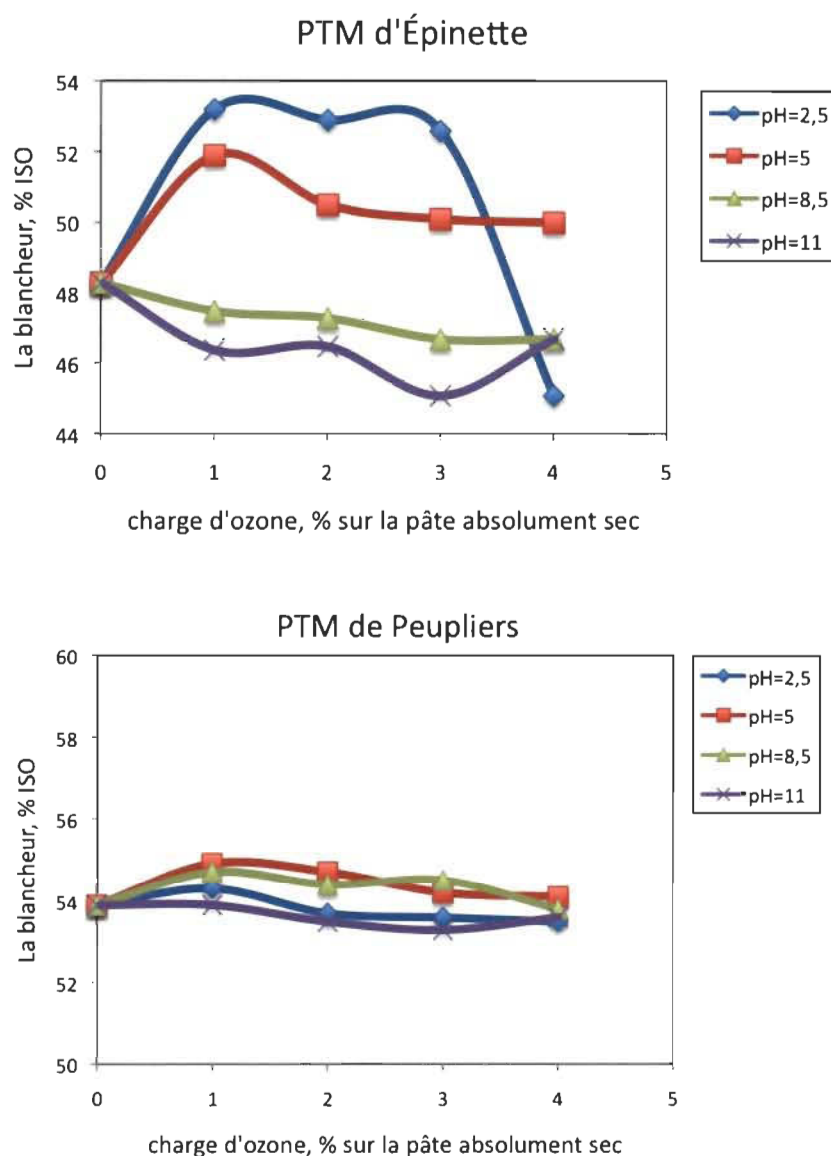


Figure 2.16 Évaluation de la blancheur de la PTM d'épinette et de peuplier avec différentes charges d'ozone [28]

2.3 Objectifs de la recherche

Le traitement à l'ozone dans la mise en pâte mécanique représente une opportunité technologique pour réduire la haute consommation d'énergie ainsi qu'améliorer les propriétés des pâtes et papiers. Comme les résultats des recherches différentes ne sont pas toujours égaux, l'influence de l'ozone sur les pâtes mécaniques est affectée par plusieurs paramètres : l'essence de bois, la consistance de la pâte, la façon d'appliquer l'ozone, la charge et la concentration d'ozone, le pH, la température, l'indice

d'égouttage désiré, etc. L'ozonation ne semble pas donner de bons résultats quand la consistance de la pâte est basse. Il a été démontré que la plupart de l'ozone réagit avec la fraction des fines dans le traitement à basse consistance, puis il n'a pas d'effet marqué sur les liaisons entre les fibres. L'ozone peut être appliqué directement dans l'œil de raffineur ou dans un réacteur spécial pour l'ozonation, mais les deux façons ne sont pas parfaites, alors une évaluation systématique est requise. Pour les propriétés des pâtes et papiers, l'indice de rupture a été amélioré dans presque toutes les recherches, mais le résultat de l'indice de déchirure a varié fréquemment.

Cette recherche vise deux objectifs principaux et plusieurs objectifs spécifiques. Les objectifs principaux sont : réduire la consommation d'énergie spécifique au raffinage et maintenir ou améliorer la qualité finale de la pâte. Plusieurs objectifs spécifiques sont impliqués dans cette approche.

- Le premier objectif est de trouver la meilleure condition d'application d'ozone entre les deux étages de raffinage et aussi sur les fibres longues, par exemple, le pH, la température, etc. Nous tenterons de comprendre et d'expliquer les raisons qui rendent ce traitement instable et non reproductible par les chercheurs.
- Le deuxième objectif est d'augmenter notre compréhension des mécanismes impliqués durant l'ozonation des fibres, en étudiant l'effet de l'ozone sur les propriétés physiques des pâtes ainsi que sur les propriétés physico-chimiques et morphologiques des fibres.
- Le troisième objectif est de comparer le traitement à l'ozone dans la PTM avec d'autres traitements chimiques, par une comparaison des propriétés des pâtes et de la consommation d'énergie spécifique au raffinage.
- Le dernier objectif est d'évaluer synthétiquement la faisabilité de l'ozonation dans la mise en pâte thermomécanique.

Chapitre 3 - Effet de l’ozone dans la mise en pâte thermomécanique- essais préliminaires

Selon la revue de la littérature, l’effet du traitement à l’ozone sur la réduction de la consommation d’énergie de raffinage est marqué. Du côté des propriétés de résistance, il a été démontré que le traitement à l’ozone a un impact très positif sur la résistance à la traction tandis que l’impact sur l’indice de déchirure varie énormément en fonction des essais et des chercheurs impliqués. Une réduction de blancheur causée par le traitement à l’ozone a été aussi signalée. La performance du traitement à l’ozone dans la mise en pâte thermomécanique n’est pas consistante, parce que la réaction de l’ozone avec les fibres est fortement influencée par les conditions de réaction comme la température, le pH et la charge d’ozone. Donc, l’objectif de ce chapitre est d’évaluer les facteurs d’influence de la réaction de l’ozone sur les fibres de pâte mécanique en termes de consommation d’énergie, du développement des fibres et des propriétés physiques des pâtes.

L’article intitulé « Specific energy reduction of TMP by interstage treatment with ozone » est le contenu principal de ce chapitre. Avec la même charge d’ozone, les effets de deux niveaux de température soit 25°C ou 85°C avec ou sans l’addition de solution de 0,5% hydroxyde de sodium ont été étudiés. Une unité OZAT Ozonia a été utilisée pour produire de l’ozone à partir de l’oxygène pur afin d’avoir un gaz mélangé qui contient 10% d’ozone en poids. Ce gaz est injecté sur les pâtes après le raffinage primaire, puis les pâtes traitées par l’ozone sont raffinées une autre fois. Vingt kilogrammes de pâte à une consistance de 30% sont traités par l’ozone dans chaque essai.

Les résultats des essais préliminaires montrent qu’un traitement interstade à l’ozone peut donner une réduction d’énergie intéressante dans le deuxième stade de raffinage, surtout quand le traitement à l’ozone est appliqué à une température haute et un faible dosage d’hydroxyde de sodium. 19,5% d’énergie de raffinage secondaire peut être sauvé quand 2% d’ozone a été appliqué à une température de 85°C avec une addition de 0,5% de NaOH. Concernant le comportement des fibres, le traitement à l’ozone n’a pas d’effet significatif sur la longueur de fibres. Les fibres contiennent une masse linéique des

fibres plus basse ce qui permet de former une surface de papier plus uniforme avec une densité plus élevée. Sur les propriétés physiques du papier, l'augmentation de la résistance à la traction a été prouvée quand le traitement à l'ozone a été appliqué sous les conditions adaptées. En même temps, une réduction de l'indice de déchirure a été aussi observée. Quand 2% d'ozone est appliqué à la température de 85°C avec 5% NaOH, une perte de blancheur a été trouvée sans avoir d'effet sur l'opacité.

Tous les résultats de cette recherche sont présentés dans l'annexe A.

SPECIFIC ENERGY REDUCTION OF TMP BY AN INTERSTAGE TREATMENT WITH OZONE

Yu Sun* and Robert Lanouette, Lignocellulosic Material Research Centre, UQTR, C.P.

500, Trois-Rivières, G9A 5H7

Éric Pelletier, Kruger Inc.

Jean-Noël Cloutier, Hydro-Québec

Michel Epiney, Air Liquide Canada Inc.

Abstract: The objective of this study was to determine the effect of ozone treatment on the energy consumption, fibre development and physical properties of TMP pulps. A charge of 2% ozone interstage treatment was applied between primary and secondary refining stages. Under the same charge of ozone, the effects of two levels of temperatures and the addition of 0,5% charge of sodium hydroxide were evaluated. A much higher reduction of specific refining energy was measured at 85°C compare to 25°C. Besides the benefits at higher temperature, an adjustment of pH showed a positive effect on the ozone treatment of the TMP pulps. That chemical treatment provided a tensile increase by modifying the fibre surface, but a reduction of tear index was also observed.

Keywords: ozone, sodium hydroxide, energy consumption, thermomechanical pulp

INTRODUCTION

After many decades of research and development, the quality of thermomechanical pulp (TMP) has significantly improved, especially the strength, to the point of eliminating Kraft pulp in newsprint making. But, the continuous increase of energy cost has greatly reduced the competitiveness of mechanical pulp, particularly the TMP [61] which is the most energy intensive process in the pulp and paper industry. Usually, about 3 000 kWh is needed to produce one ton of TMP [62]. Therefore, thermomechanical pulp process still needs to be improved in terms of quality and energy requirement in order to hold its field.

The presence of lignin is the most critical reason of the high-energy consumption of the TMP process. A chemical treatment between or after refining could change the structure of lignin and this could affect its softening behaviour and also the swelling ability [63] to facilitate the refining process. In recent years, ozone became of interest as an oxidizing agent to treat mechanical pulp [50, 64-65].

According to the literature, ozone treatment has a very positive impact on the tensile strength while the effect on the tear index is rather mitigated. When ozone is injected directly in the primary refiner, the tensile index increases by 15% at any freeness levels while maintaining a stable tear index [1]. Chang et al showed that pulps refined in a waring blender after ozone treatment and followed by soaking in a sodium hydroxide solution significantly decreased the tear strength at high tensile [65]. This indicates that the intrinsic strength of fibres has been destroyed during the chemical treatment. Different levels of energy reduction have been reported; with a 4% charge of ozone at 10% O₃ concentration, the energy consumption of secondary refining decreased by 32%-39% [50]. Ozone treatment is known to have a negative effect on the brightness, but several studies showed that the loss of brightness could be recovered at low chemical cost [1, 28, 50] while others have concluded the opposite [65] .

In this research, an interstage treatment with ozone was introduced between the primary and secondary refining stages. The consistency of the primary pulp was 30% knowing that ozone has a better reactivity between 30 and 50% consistency [60]. The trials were carried out at different temperatures with and without the addition of sodium hydroxide. The effects of ozone on refining energy consumption, fibre development and pulp properties were studied.

EXPERIMENTAL

Materials

The pulp used for ozone treatment was a primary TMP made from mixed chips of spruce and fir from Kruger mill located in Trois-Rivières, Québec. This primary pulp had a freeness of 565 mL with a specific energy consumption of about 6.5 MJ/kg.

Ozone treatment

An Ozonia OZAT unit was used to produce the ozone from pure oxygen in order to produce a gas mixture containing a maximum of 10% by weight of ozone. In two of the four trials, a 0,5% sodium hydroxide solution was added just before the injection of ozone in a high shear mixer to adjust the pH of the pulp. The primary TMP was treated with 2% ozone charge in a rotational reactor; about 20 kg of pulps at 30% consistency were treated for each trial. The detailed ozone treatment conditions and the corresponding code are shown in Tableau 3.1.

Tableau 3.1 Ozone treatment conditions

	Ozone charge, %		Temperature, °C		NaOH, %	
	0	2	20	85	0	0,5
Y-0	√				√	
Y-1		√	√		√	
Y-2		√	√			√
Y-3		√		√	√	
Y-4		√		√		√

Refining

After ozone treatment, the pulps were diluted with water to obtain 20% consistency prior to the second refining stage. The second refining stage was realised at the Lignocellulosic Material Research Centre, UQTR, using Metso CD300 pilot refiner under atmospheric condition. The refiner plate gap was adjusted during a single-pass refining process in order to achieve different freeness levels. At the end of the secondary refining, the pulps could reach a temperature of 90-95°C.

Fibre Properties

After refining and according to PAPTAC method C.8P, the pulps were disintegrated in hot water to remove latency. Then, the freeness of the pulps was tested under the PAPTAC standard method C.1. A Bauer-McNett apparatus was used to determine the

fibre distribution, using a 10g (O.D) pulp sample, according to PAPTAC standard method C.5U. A Fibre Quality Analyzer (OpTest Equipment, Canada) was used to measure the mean fibre length and the fibre coarseness of pulp samples.

Physical and Optical properties

Pulp properties were evaluated on 60 g/m² handsheets prepared with a British sheet-mould former according to PAPTAC method C.4. Handsheets physical properties were measured according to PAPTAC methods D.34, D.9 and D.8. The optical instrument Color Touch PC (Technidyne Corp., USA) was used to measure the optical properties of the handsheets. The brightness and opacity were determined using PAPTAC methods E.1 and E.2. The light scattering coefficient and the light absorption coefficient were measured using TAPPI method T1214.

RESULTS AND DISCUSSION

Specific Refining Energy Consumption

In the thermomechanical pulp manufacturing, the refining steps use 75% of the total energy consumption [62]. During these processing stages, the separation and development of fibre properties occur simultaneously. The components of wood are the key factors explaining this huge energy consumption with cellulose and lignin being the two most important elements. A previous study was performed to investigate the oxidation reactions of lignin and cellulose [66]. The results showed that the rate of lignin oxidation by ozone is much faster than cellulose decomposition. Thus, it can be hypothesized that the reduction of energy consumption from ozone treatment comes mostly from the modification of lignin.

As shown in Figure 3.1, an inter-stage of ozone treatment reduced the specific energy consumption of secondary refining stage for all trials, but marginally for the treatment carried out at 20°C and without pH adjustment. When the ozone is applied to the primary pulp at 85°C, the energy consumption decreased by 15,6%, when producing pulp at 100 mL CSF, compared with the control experiment.

The best energy reduction was obtained when ozone is applied at 85°C with the addition of 0,5% sodium hydroxide. Indeed, under these conditions, about 19,5% energy saving was observed. This result seems to show a synergistic effect of temperature and sodium hydroxide on the oxidation reactions of fibre components, especially the lignin, by the ozone. Several studies have shown that ozone treatment primarily oxidizes and reduces the lignin on the fibres surface [17, 67, 68]. With ozone treatment, the lignin structure is modified so that its softening temperature is lowered, and consequently, the fibre separation and fibre development could be improved.

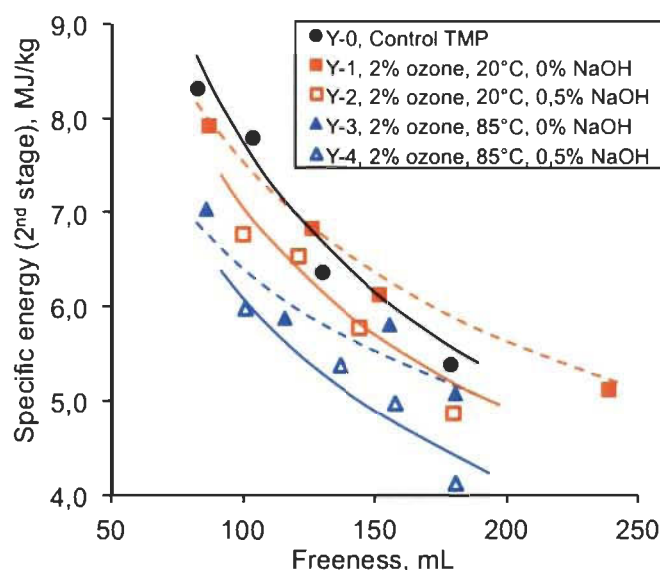


Figure 3.1 Specific energy of secondary refining stage as a function of freeness

Fibre length and coarseness

The strength properties of mechanical pulps are penalized compare to those of chemical pulps, due mainly to the shorter average fibre length [40]. It is generally known and accepted that chemical used during interstage or post treatment cannot increase the fibre length of mechanical pulp. Therefore, interstage ozone treatment aims rather at increasing chemical bonding ability of the fibres and to make these fibres more flexible, while maintaining maximum length. As shown in Figure 3.2, ozone treatment had no significant effect on fibre length except for trial 'Y-1' delivering a 7% shorter fibre

length at room temperature without caustic addition. The explanation of that result would require more investigation.

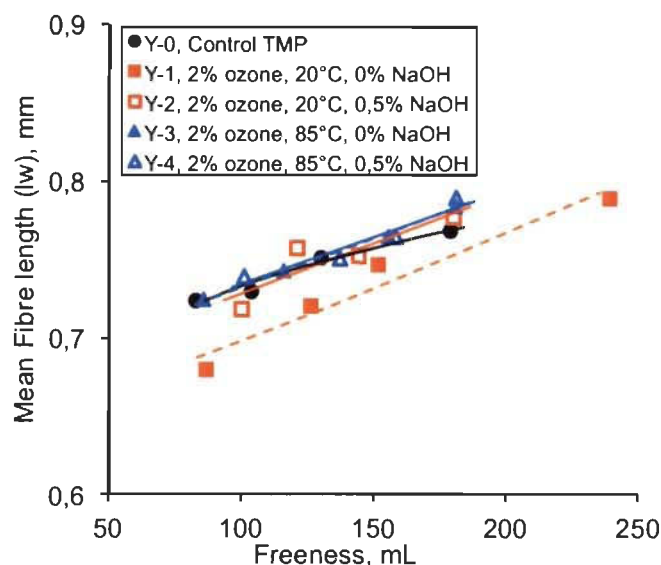


Figure 3.2 Fibre length as a function of freeness

Another important indicator of fibre quality is coarseness, which is defined as weight per fibre length. That parameter has a great influence on paper structure, which is affected by fibre diameter and cell wall thickness. High coarseness value generally indicates a thick fibre wall giving stiffer fibres unable to collapse. On the other hand, thin wall fibres with low coarseness value offer flexible fibres and a denser sheet [69]. The decrease of fibre coarseness in the process of refining is caused by wall material removal or axial splitting of fibres.

Figure 3.3 shows the correlation between fibre length and coarseness for two fibre fractions: R28, and R48. These two fractions do not present the same relationship. The coarseness of the R28 fraction has a stronger dependence on fibre length. When the R28 fraction is considered, ozone treatment carried out at 20°C with or without sodium hydroxide gives a higher coarseness. For the R48 fraction, the correlation is not so obvious. A much lower coarseness is obtained when ozone treatment is applied at 85°C, for both fractions. That better performance can be explained by the higher reactivity of the ozone on the fibre surface at higher temperature. The fibres become more flexible, compressible and favouring more fibre peeling-off in the secondary refining stage. The

less coarse fibres give more uniform and smoother paper surface, higher sheet density and better sheet formation, and these are critical issues for printing paper.

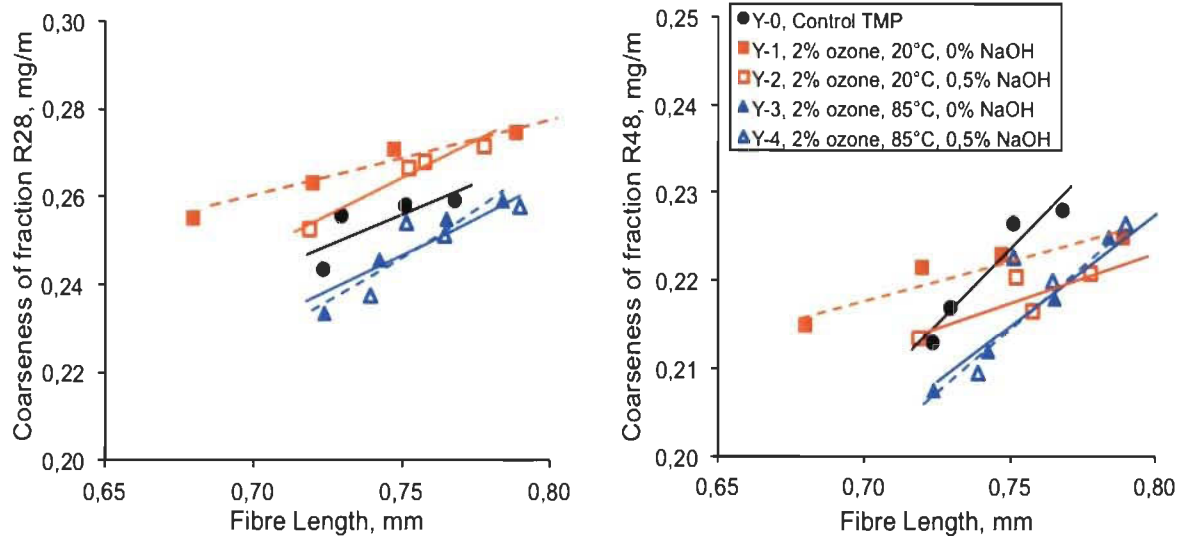


Figure 3.3 Correlation between fibre length and coarseness

Handsheet Density

Sheet density, the ratio of the basis weight and thickness of paper, is considered to be an important property because it can be used to evaluate other paper properties like tensile strength, tear strength, light scattering coefficient and so on [70]. A denser sheet was obtained with an interstage ozone treatment in all trials as shown in Figure 3.4. This phenomenon could be explained by the improvement of fibre flexibility and compressibility, obtained by ozone treatment. The effect of density on other properties will be discussed later in this paper.

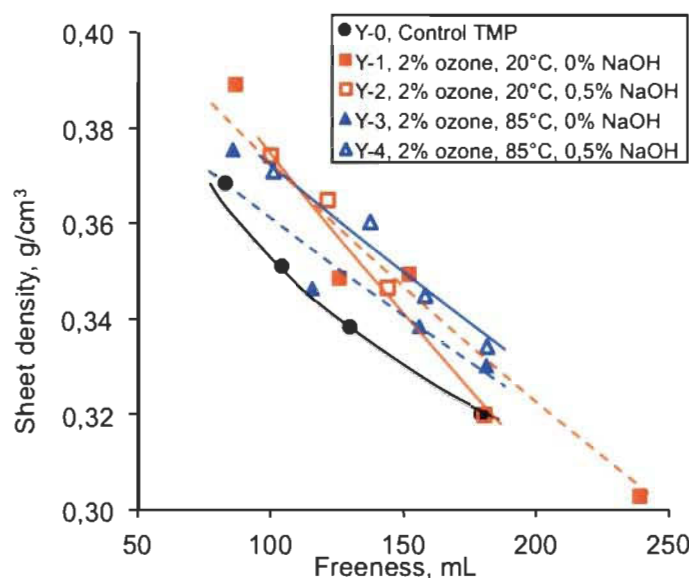


Figure 3.4 Relationship between sheet density and freeness

Tensile Strength

The tensile index of the pulps treated with ozone under the four different conditions increased at any level of freeness, as shown in Figure 3.5. However, the increase was very modest compared to previous studies [1, 26, 40]. Indeed, the best improvement was about 10% at 100 mL CSF when ozone treatment is carried out at 85°C without addition of sodium hydroxide. The main reason of strength improvement by adding oxidizing agents including ozone, oxygen, peroxide and others, is the formation of carboxylic groups on the surface of the fibres. These chemical modifications enhance the hydrophilicity of lignin [60], and the swelling ability of the fibres as well [69].

It can be noted that at higher reaction temperature, the tensile strength of pulp is inferior when adding NaOH, especially at lower freeness. Katz and Scallan indicated that at any level of ozonation, the tensile strength of mechanical pulp is increased by adding alkali, regardless of the alkaline treatment being applied before or after the ozonation [26]. The different results observed in this study maybe due to the fact that the quantity of ozone is high enough to react with the components of the fibre surface, and even penetrate into the cell wall. In order to have a better understanding of the mechanism involved in ozone treatment of mechanical pulps, the future work will focus on studying the effect of

ozone charge on the strength properties along with optimum pH and temperature combination as well.

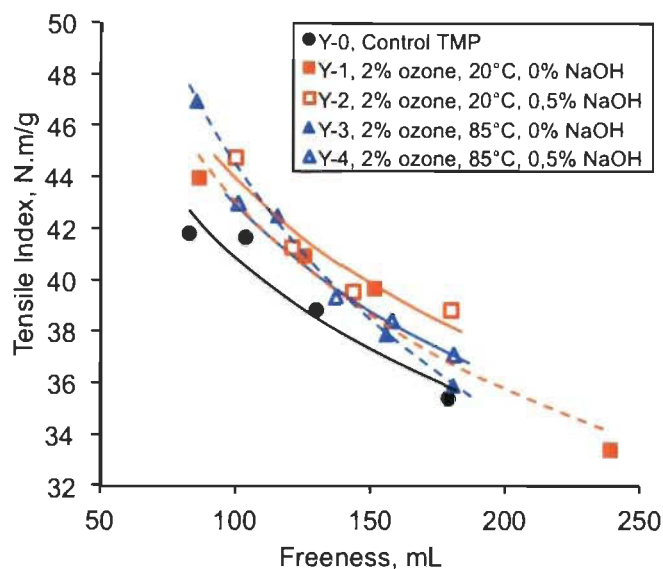


Figure 3.5 Tensile index as a function of freeness

Tear Strength

The tear index of thermomechanical pulp is influenced by several factors such as fibre length, fibre chemical bonding ability and sheet density. In that respect, the effect of ozone treatment on tear index was analysed in consideration of these elements. When ozone is applied between the two refining stages, a small decrease of tear strength was observed, as shown in Figure 3.6. However, when ozone was applied at 85°C with 0,5% addition of sodium hydroxide charge, the tear index returns to the level of control pulp. For all four treated pulps, sheet density increased at all levels of freeness compared to the reference pulp. Of course, despite the ozone treatment, the negative effect of refining on the tear index is still present. Therefore, the restoration of tear strength with trial ‘Y4’ can be explained by the higher reactivity of ozone on the fibre surface resulting in enhanced chemical bonding ability that neutralised the negative influence of increased density. As it has already been indicated in the energy section, a higher temperature with adjustment of pH helps to improve the performance of the ozonation of TMP.

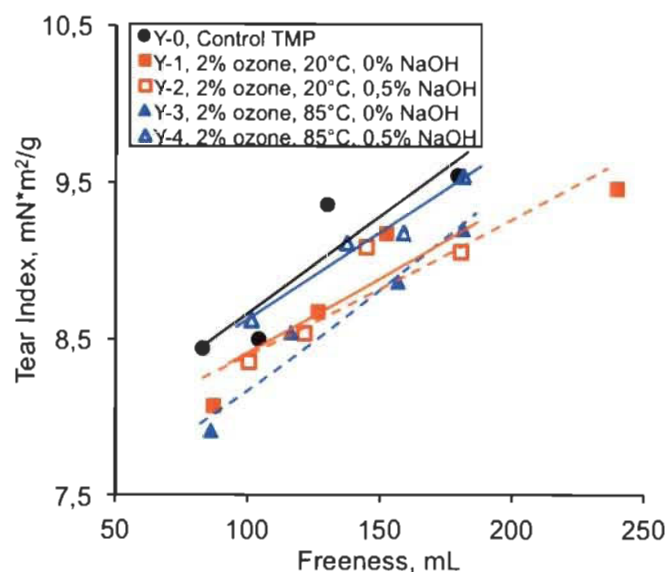


Figure 3.6 Tear index as a function of freeness

Optical properties

As shown in Table 2, the ozone interstage treatment of TMP decreased brightness measured on handsheets. Indeed, the treated pulps lost about 3 units of brightness at 85°C with 0,5% sodium hydroxide addition compared with the reference TMP pulp. However, under the same conditions, the best energy saving and tensile strength was achieved. So ozone treatment should be carried out in order to balance the benefits on strength properties while minimizing the impact on optical properties. A previous study reported that the effect of ozone on brightness depends also on furnish. Ozonation of mechanical pulps from softwood resulted in a brightness reduction, but on the other hand, the brightness of pulp from hardwood species showed a considerable increase [60].

Light absorption, caused by the presence of chromophoric groups in the pulp, has a clear relationship with brightness. The light absorption coefficient of trial 'Y4' was the highest, meaning that more chromophore groups were formed when ozone was applied under higher temperature in presence of caustic. Several studies have proven that the reaction between ozone and lignin can generate carboxyl groups and some of the groups are colored [41]. The light absorption coefficients of trials 'Y1, Y2, and Y3' are lower than the control while the brightness is lower or at the same level. It means that the

brightness decreased with less formation of chromophoric groups. This observation is in agreement with the view of Lindholm [41]. Ozone first reacts with the double bonds in the side chains of the lignin macromolecule without attacking its aromatic structure, and as a result of these reactions, the amount of coloured groups in the lignin decreased.

Tableau 3.2 Optical properties of handsheets influenced by ozone interstage treatment

	Freeness mL	ISO Brightness %	ISO Opacity %	Light Scattering Coefficient m ² /kg	Light Absorption Coefficient m ² /kg
Control Trial.	104	51,3	96,1	54,7	4,55
Y1, 20°C, 0%NaOH	126	51,7	95,1	54,5	3,76
Y2, 20°C, 0,5%NaOH	100	50,7	95,7	52,9	4,12
Y3, 85°C, 0%NaOH	116	50,9	95,7	54,4	3,99
Y4, 85°C, 0,5%NaOH	101	48,6	96,5	53,0	4,96

Conclusion

An interstage ozone treatment in the TMP process can offer attractive energy savings, especially when it was carried out at a higher temperature with a small charge of sodium hydroxide. When 2% ozone is applied at 85°C with the addition of 0,5% sodium hydroxide, 19,5% energy reduction of secondary refining could be gained. Ozone has no significant negative effect on fibre length, and produces less coarse fibres that favour a more uniform paper surface, higher sheet density and better formation. On the physical properties side, ozone treatment can improve the tensile strength under specific operating conditions. Concerning the tear index, when ozone is applied at 85°C with 0,5% NaOH charge, a small diminution is observed. A decreased brightness was measured with application of ozone, and the effect on opacity is not obvious. Our future work will investigate the charge of ozone while the experimental conditions will be adjusted to equilibrate the effect on the physical and optical properties.

Chapitre 4 - Optimisation du traitement à l’ozone dans la mise en pâte thermomécanique

Basé sur les résultats des essais préliminaires du dernier chapitre, le traitement à l’ozone appliqué dans la mise en pâte thermomécanique s’est avéré une option intéressante pour réduire la consommation d’énergie et améliorer les propriétés des pâtes. Toutefois, les conditions de réaction du traitement à l’ozone avec des pâtes mécanique doivent encore être optimisées. Sur la base des résultats des essais préliminaires, la performance du traitement interstage à l’ozone dans le PTM est influencée fortement par la température et le pH. Donc, dans ce chapitre, nous allons discuter de l’optimisation du traitement à l’ozone appliqué sur les pâtes primaires en évaluant l’énergie, les propriétés physiques et optiques des pâtes ainsi que la performance du traitement sur les fibres.

Ce chapitre consiste principalement en deux articles s’intitulant « Impact of pH during an interstage ozone treatment of thermomechanical pulp » (présenté à la conférence PACWEST 2013) et « Impact of ozone and oxygen inter-stage treatment on TMP qualities and fibre development » (présenté à la conférence PaperWeek 2014). Dans le premier article, différents dosages d’hydroxyde de sodium ont été ajoutés afin d’ajuster le pH de la pâte avant d’appliquer le gaz d’ozone. La charge d’hydroxyde de sodium a été fixée respectivement à : 0,5%, 1,0%, 2%, 2,5% et 3,0%. Le traitement à l’ozone a été aussi appliqué sur les pâtes primaires avant le deuxième raffinage. À partir des résultats des tests, l’augmentation de la résistance de rupture est fortement liée à la génération des groupements d’acides carboxyliques. Une très faible réduction de l’indice de déchirure a été obtenue quand le traitement à l’ozone était appliqué à un pH entre 5,4 et 6,15. Dans cette recherche, la réduction de blancheur est causée principalement par l’addition d’hydroxyde de sodium plutôt que par le traitement à l’ozone. Au niveau de l’énergie, 20% de moins a été utilisé pour le raffinage secondaire quand 2% de l’ozone a été appliqué avec un pH dans la gamme de 5,5 à 6.

Dans le deuxième article de ce chapitre, les effets de différents dosages d’ozone ont été étudiés, et la charge de l’ozone a été fixée à 1%, 1,5% et 2%. Les essais avec le traitement à l’ozone ont été réalisés à un pH final entre 4,5 et 5,5. Un essai de traitement

à 5% d'oxygène a été aussi effectué pour comparer avec le traitement à l'ozone. Les résultats montrent qu'avec ces deux traitements chimiques, une réduction satisfaisante d'énergie pourrait être réussie. La meilleure condition de traitement pour économiser l'énergie est 2% d'ozone appliqué avec 1,35% d'hydroxyde de sodium. Sous cette condition de traitement, 40% moins d'énergie de raffinage secondaire a été demandée pour produire une pâte de 45 Nm/g d'indice de rupture comparé à une PTM normale. Des groupements d'acide carboxylique générés par l'application de l'ozone ou de l'oxygène peuvent améliorer la capacité de liaison entre les fibres. Ceci est prouvé par les résultats de l'indice de Scott bond. Une autre observation intéressante de cette étude est d'augmentation de l'indice de déchirure des pâtes traitées par l'ozone ou l'oxygène.

Tous les résultats de cette recherche sont présentés dans l'annexe B.

Impact of pH during an interstage ozone treatment of thermomechanical pulp

Yu Sun and Robert Lanouette, Lignocellulosic Material Research Centre, UQTR, C.P.

500, Trois-Rivières, G9A 5H7

Éric Pelletier, Kruger Inc.

Jean-Noël Cloutier, Hydro-Québec

Michel Epiney, Air Liquide Canada Inc.

ABSTRACT

Ozone seems to be an efficient chemical agent to be used in the TMP processing, which can have a quick reaction with the mechanical pulps when the pulp consistency is above 20%. In the preliminary work, it was found that the change of pH had a great effect on the performance of ozone treatment with the pulps. In this work, an optimization of the ozone interstage treatment was done. When the pH is in the range of 5,5 to 6, it costs about 20% less energy to carry out the secondary refining process of TMP compared with a traditional TMP. The better strength properties could be gained while the pH is around 6, but accompanying with a bigger decrease of brightness.

KEYWORDS:

Ozone, sodium hydroxide, TMP, pH, refining, interstage treatment

INTRODUCTION

High-energy consumption is needed in the thermomechanical pulping process to heat the chips and separate the fibres in a pressurized refiner. Nowadays, the continuously rising energy price and the popularity of low-carbon footprint have definitely influenced the development of paper industry. For this reason, mechanical pulping needs to be developed to gain better pulp properties with lower energy consumption. An interstage chemical treatment among the mechanical pulp process can possibly make these two objectives come true.

Ozone is known to be a powerful oxidizing agent, which is obtained by passing air or oxygen under an electrical discharge, resulting in an ozone-air or ozone-oxygen mixture of 6 to 10% on ozone depending of initial gaz. Compared with oxygen, the solubility of ozone in water is about ten times better at standard pressure and temperature [71]. When ozone is used in mill, it needs to be produced on site due to its great instability. Research on ozone for the bleaching in papermaking has been carried out for a long time. Ragnard [72] mentioned that the first patent of ozone bleaching was published in 1889 and it has been firstly used in an industrial pulp bleaching line in 1992 [64]. Based on its high reactivity, ozone is assumed to have a good performance on the mechanical pulping process. The first research in this topic has been done in 1964 [39]. In mechanical pulp, when ozone was used to treat softwood species, a decrease in brightness has been observed while it is the opposite for hardwood species [1]. This means ozone reacts differently depending on the lignin structure.

When ozone was injected in the main line refiners, 20 to 30% energy savings were obtained with enhancement of the corresponding pulp quality [1]. Another research shows that using caustic soda and ozone in mechanical pulping can achieve a similar strength improvement. When both chemicals are used successively, the strength improvement is approximately additive [26].

In the previous research, the reaction temperature and the pH number were found to affect the performance of ozone in the mechanical pulping. Therefore in this research different dosages of sodium hydroxide have been applied to adjust the pH of the pulp before the application of ozone. An ozone interstage treatment has been used between the primary and secondary refining stage.

EXPERIMENTAL

Materials

The pulp used for ozone treatment was a primary TMP made from mixed chips of spruce and fir from Kruger mill located in Trois-Rivières, Québec. This primary pulp has had a freeness of 565 mL with specific energy consumption about 6.5 MJ/kg.

Refining

The pulps (20kg, 30% consistency) were diluted with water after ozone treatment to obtain 20% consistency prior to the second refining stage. The second stage refining was realised at the Lignocellulosic Material Research Centre, UQTR, using Metso CD 300 pilot refiner under atmospheric condition. The refiner plate gap was adjusted during a single-pass refining process in order to get different freeness levels of the pulps. At the end of the secondary refining, the pulps could reach a temperature of 90-95 °C.

Ozone treatment

An Ozonia OZAT unit was used to produce the ozone from oxygen in order to produce a gas mixture containing 10% by weight of ozone. Different charges of sodium hydroxide solution were added in a high shear mixer, before the injection of ozone, to adjust the pH of the pulp. The charge of sodium hydroxide was set to 0,5%, 1,0%, 2%, 2,5%, and 3,0% during the trials. The primary TMP was treated with 2% ozone charge in a rotational reactor; about 20 kg of pulps at 30% consistency were treated for each trial.

Fibre Properties

After refining and according to PAPTAC method C.8P, the pulps were disintegrated in hot water to remove latency. Then, the freeness of the pulps was tested under the PAPTAC standard method C.1. A Bauer-McNett apparatus was used to determine the fibre distribution, using a 10g (O.D) pulp sample, according to PAPTAC standard method C.5U. A Fibre Quality Analyzer (OpTest Equipment, Canada) was used to measure the mean fibre length and the fibre coarseness of pulp samples. The carboxylic acids content was measured by conductometric titration as described by Katz [73]. The measurement of sedimentation volume of fines is determined by two steps, first is the collection of the fines and the second is the decantation step, as described by Marto et al. [56] and Luukko [74].

Pulp and Paper properties

Pulp properties were evaluated on 60 g/m² handsheets prepared with a British sheet-mould former according to PAPTAC method C.4. Handsheets physical properties were measured according to PAPTAC methods D.34, D.9 and D.8. The optical instrument Color Touch PC (Technidyne Corp., USA) was used to measure the optical properties of the handsheets. The brightness and opacity were determined using PAPTAC methods E.1 and E.2. The light scattering coefficient and the light absorption coefficient were measured using TAPPI method T1214.

RESULTS AND DISCUSSION

Ozone reacts mainly with the lignin in the pulp, it destroys double bonds and the aromatic rings, leaving the side chains intact in the form of carboxylic acids. As shown in Figure 4.1, with the interstage ozone treatment, the generation of carboxylate groups has been observed. Especially, the addition of sodium hydroxide has a positive effect on the generation of the acidic groups. In this trial, the pH of the control TMP was 5,65. With an interstage ozone treatment, pulp pH decreases significantly. This pH decrease is probably due to the formation of carboxylic groups on lignin [67]. Sodium hydroxide solution was injected in a high shear mixer before the addition of ozone, in order to adjust the pH. After treatment with 2% ozone, the pH of pulps was 4,15 when 0,5% sodium hydroxide has been applied before ozone treatment. Under the same condition of ozone treatment, the generation of carboxylic acid increased continuously with increasing sodium hydroxide addition, until the addition of NaOH reached 2,5%. The amount of acidic groups seems to reach a plateau when sodium hydroxide addition is more than 2,5%, while at this point, the pH of pulps is 6,15.

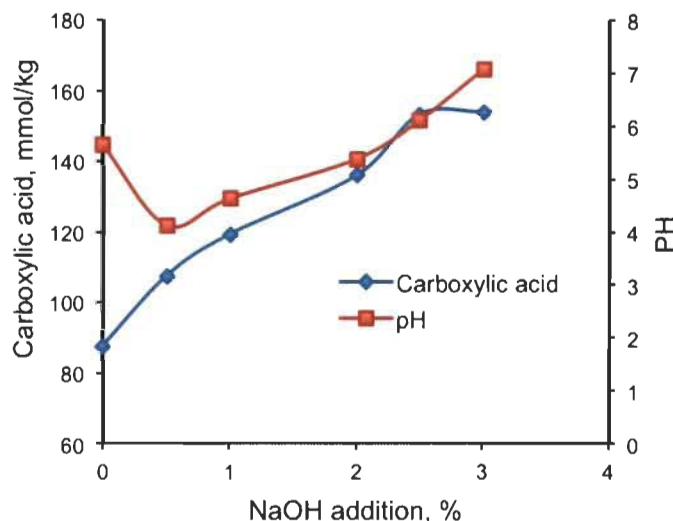


Figure 4.1 Content of carboxylic acid influenced by sodium hydroxide addition

Fibre length is an important factor for the strength properties of pulp, especially for tear index and tensile index. The aim of applying a chemical treatment among the proceeding of mechanical pulping is to improve the fibre bonding ability and maintain the fibre length as much as possible. Ozone treatment with addition of sodium hydroxide has no significant effect on mean fibre length, for all the trials, the fibre length remains at 0,7-0,8 mm, as shown in Figure 4.2. Within this range, a small decrease of fibre length can be observed following the decrease of pulp freeness, and this could be assumed to be an effect of increasing energy input. Ozone treatment has a negative effect on the fibre coarseness. For each trial with ozone treatment at any level of NaOH addition, a significant decrease of fibre coarseness could be observed, especially when the sodium hydroxide addition is between 2,0 and 3,0 %. Within this level of sodium hydroxide addition, the variance of fibre coarseness is not huge; compared to the normal TMP and about 10% of fibre coarseness decrease could be achieved. Lower fibre coarseness indicates higher fibre flexibility and higher sheet density. Another important observation is that the slope of each trend line of the fibre coarseness in function of fibre length increases obviously with the increased charge of sodium hydroxide under the same charge of ozone. The presence of sodium hydroxide significantly improves the performance of ozone treatment and so the fibre surface peeling off is faster during the secondary refining stage.

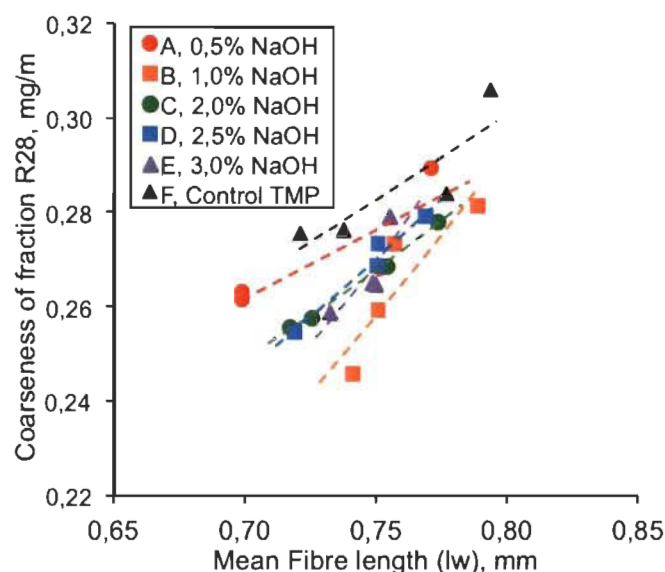


Figure 4.2 Correlation between the fibre coarseness of fraction R28 and mean fibre length

Fines are generated during initial fibre separation and during the fibre development step leading to different fines properties. During the process of fibre separation, the fines are mainly peeled off from the middle lamella and the primary wall, while during the fibre development stage, fines are more extracted from secondary wall and so contain more fibrillar elements. The fines from the primary wall and the secondary wall have also a different chemical composition [75]. In the work of Luukko and Paulapuro, the characteristics of fines of mechanical pulp have been studied. It shows that fibril-rich fines have good bond-forming ability, whereas flake-like particles originate from the middle lamella and the primary wall contain much lignin and have poor bonding ability [76]. The quality of mechanical pulp fines is an important factor, which can influence not only the pulp freeness but also the strength and optical properties of the sheet [77]. Previous research concludes that sedimentation volume of fines has good indication ability for better understanding fines quality [77]. The primary fines (flake-like particles) have much less specific surface than fibrillar elements. The value of sedimentation volume of fines can indicate whether the fines generation comes from fibre surface or the secondary wall, in order to study the degree of fibre development during refining.

In the TMP control trial, the fines content is about 16,5%, with no significant variance between different freeness levels. With a relative lower fines content, the fines of the TMP process have a better quality, as shown in Figure 4.3. Portion of these fines comes from the secondary fibre wall, so they are much more cellulose rich and they have less lignin content. With an interstage treatment of ozone, the pulping process generates more fines under a suitable pH condition. With 0,5%-1% sodium hydroxide, pH of the pulp after treatment with ozone is around 4,15 to 4,65. At this pH level, the fine content and the quality of the fines are similar with those of the control trial. When the pH arise to 5,4 - 6,15 with 2% - 2,5% addition of NaOH, an augmentation of fines content could be observed, while the fines quality decrease. Under this pH level, ozone has a better reaction with the fibre surface, the reaction occurs mainly between ozone with the lignin at the lignin-rich middle lamella and the primary wall. Therefore, during refining process more peeling-off has carried out at the primary wall that would produce more flake-like fines. When the charge of NaOH is up to 3%, the pH reaches 7,1 and the fines content continuously increases. At this level the fines sedimentation volume is relative low but it could be recovered quickly during refining process, as seen on this plot by an increase of the slope. This is probably because, at this pH level, the effect of ozone on the fibre surface gets a leveled off, and the extra sodium hydroxide increases the swelling ability of the fibres, so that the fibres are developed more profoundly toward the secondary wall.

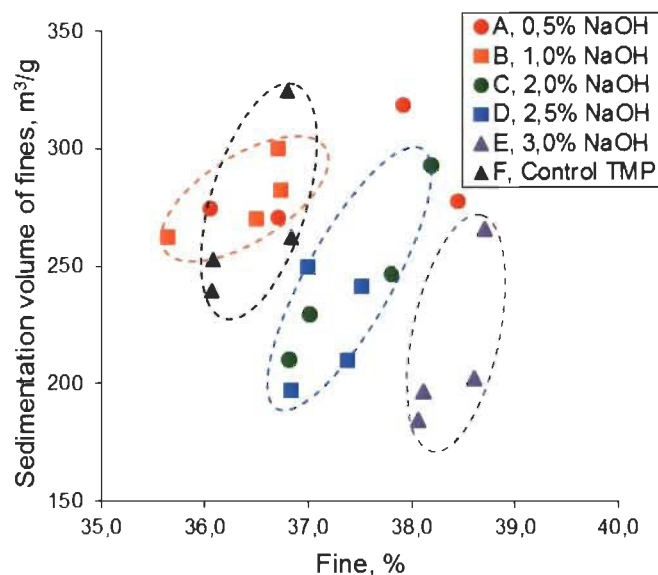


Figure 4.3 Correlation between fine content and volume of sedimentation of fines

Bulk, the reciprocal of density, is obtained by dividing paper volume by weight. With ozone treatment, sheet bulk decreases slightly compared to the control TMP, when sodium hydroxide addition is only 0,5%. Under this condition, the bulk drops much more significantly at higher freeness, while nearly no decrease could be observed for 100 mL freeness pulps. Ozone is assumed to react with the fibre components at the fibre surface [1], and this enhance the relative bonded area that could increase the sheet density and decrease the sheet bulk. On the other hand, the addition of sodium hydroxide to adjust the pH also has an effect on the sheet bulk, as shown in Figure 4.4. Alkaline solution can improve fibre-swelling ability, and then the fibres come to be more flexible and easy to collapse. With the increase addition of sodium hydroxide, the bulk decreases significantly, while the charge of ozone is the same for each trial. With 3% NaOH applied before ozone treatment, a relative bulk decrease of 15% can be observed for any freeness level, which also support the previous discussion about the fact that the level of NaOH overcome the needs for ozone reaction.

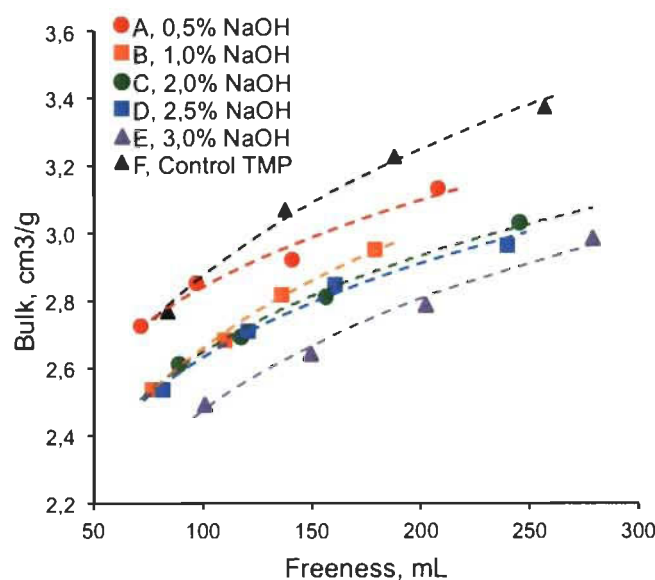


Figure 4.4 Handsheet bulk as a function of freeness

Tensile strength increases almost linearly with the increase of sheet density for all the trials no matter if ozone treatment was applied, as shown in Figure 4.5. With ozone inter-stage treatment, an increase of tensile index could be observed at any freeness level compared to the control TMP. Especially, when the addition of sodium hydroxide reached 2,5%, the tensile strength is increased by 15% at 100 mL freeness, keeping the same tensile versus density trend. Another interesting observation is that when NaOH addition is more than 2,5%, the tensile index begins to decrease at the same density. This suggests that, reaction between ozone and fibres reached a maximum and NaOH starts to be more available, affecting the density.

While the same situation have been shown in Figure 4.6, tensile strength increases significantly with the generation of acid groups, a huge upgrade has been gained when the pulps' pH is among 4,65 to 6,15 after treated with ozone. It is well known that carboxylate groups can modify the fibre swelling ability [78]. Fibres with higher swelling ability can form denser sheet with greater bonded area, and they can also make the pulp to refine at a higher rate [79, 80]. Ozone is assumed to react with the components on the fibres surface, so acid groups could be introduced to the surface of pulp fibres, which would enhance the bonding ability of the pulp. However, when the pH is up to 7,1, no more acid groups could be generated. At this point, the mechanism

for tensile improvement has no more relation with ozonisation. The main reason is that the extra sodium hydroxide modifies the swelling ability of fibres.

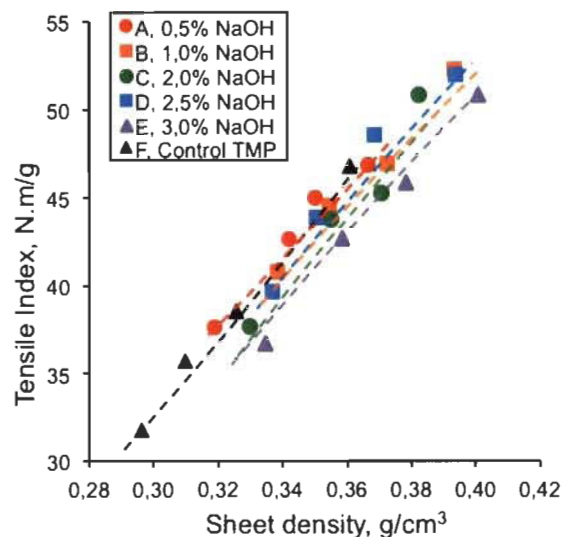


Figure 4.5 Correlation between tensile strength and sheet density

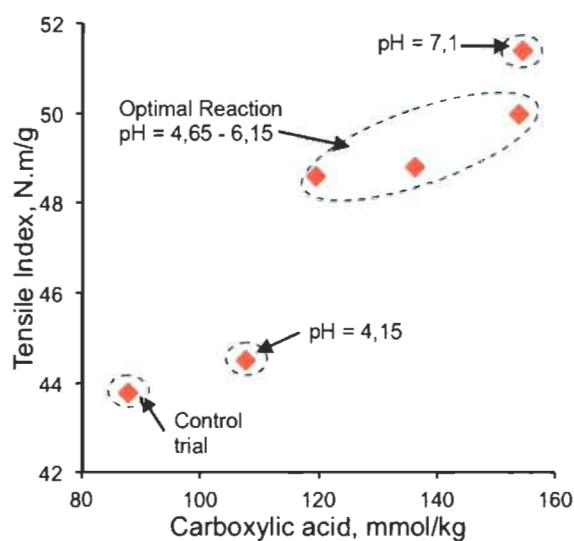


Figure 4.6 Correlation between tensile strength and acid group content

A study indicates that the refining of ozonized pulps didn't decrease the tear strength when no sodium hydroxide was added before or after the ozone treatment. However, with 0,1M sodium hydroxide solution was applied to the pulps after ozonisation, the

following refining decreased significantly the tear strength at high tensile levels [65]. And this is the same as what has happened in this research.

The tear strength of the control TMP increases first then decreases with the continuous augmentation of tensile strength, as shown in Figure 4.7. During the refining process, the fibres are developed and fibre-bonding ability is improved continuously. After the initial development, the fibre starts to be damaged and the tear strength decreases accordingly. After ozone treatment at any level of sodium hydroxide addition, tear strength after secondary refining process decreases obviously with the increase of tensile index without any rising period. This phenomenon indicates the combination of these two chemical treatments not only improve the fibre bonding ability by introducing acidic groups, but also hurts the fibre strength.

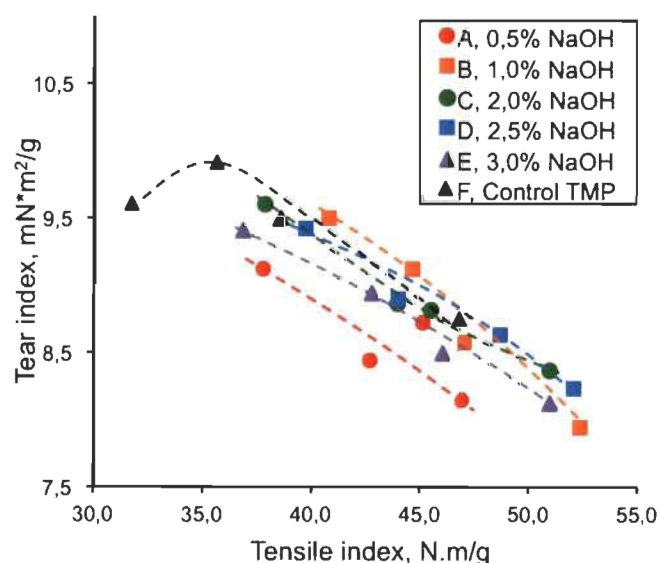


Figure 4.7 Correlation between tensile strength and tear strength

Ozone treatment with different charges of sodium hydroxide results in a certain decrease of handsheet brightness with a slight increase of opacity, as shown in Figure 4.8. The brightness decrease is only 3 units while the addition of NaOH is 0,5% under the same condition of ozone treatment, and this is the same result that we obtained in our preliminary trials. With 2,5% NaOH applied before the 2% ozone interstage treatment, the brightness of pulps decreases about 14 units compared with the control trial. It could be assumed that the loss of brightness is not only caused by the generation of

chromophoric groups formed by the reaction of ozone with the lignin, but also hugely affected by the sodium hydroxide addition. A different result has been reported in the literature with no brightness drop for an increasing ozone charge applied to a second-stage refined TMP [65]. These different results could be probably explained by the effect of ozone on the brightness depends also on the raw materials. The changes for brightness and opacity are linearly dependant on the sodium hydroxide addition and the correspondent change in light scattering and absorption power.

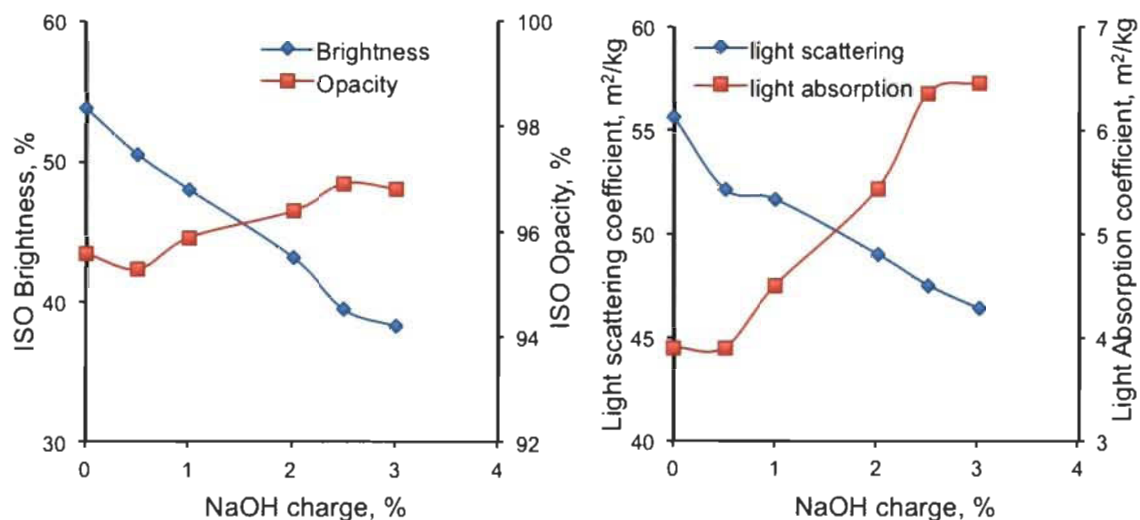


Figure 4.8 Effects of ozone and different NaOH charge on brightness, opacity, light scattering and light absorption with pulp freeness at 100 mL

Specific Refining Energy Consumption

High-energy consumption is an apparent defect of thermomechanical pulping, which takes 15%-30% of the production cost and affects the profitability of mechanical pulp. With an inter-stage ozone treatment, energy reduction could be gained, as shown in Figure 4.9. Ozone treatment could modify the fibre surface and improve the fibre swelling ability, making the fibre development easier with less specific energy consumption. When 2% ozone was applied with 2,5% sodium hydroxide added, energy saving of the secondary refining got the maximum among all the trials, 26,7% of energy reduction of secondary refining was gained when the freeness is 100 mL compared to

the control TMP process. When ozone was applied with 1,0% sodium hydroxide added, the pH of pulp after ozonation is about 4,65, and under this condition ozone has already a good performance for saving energy consumption. However, when the addition of sodium hydroxide is up to 3,0%, the energy consumption of secondary refining becomes to increase rather than decrease. It can be concluded that ozone has a good performance with the fibres when the pH of reaction is in the range of 4,65 - 6,15.

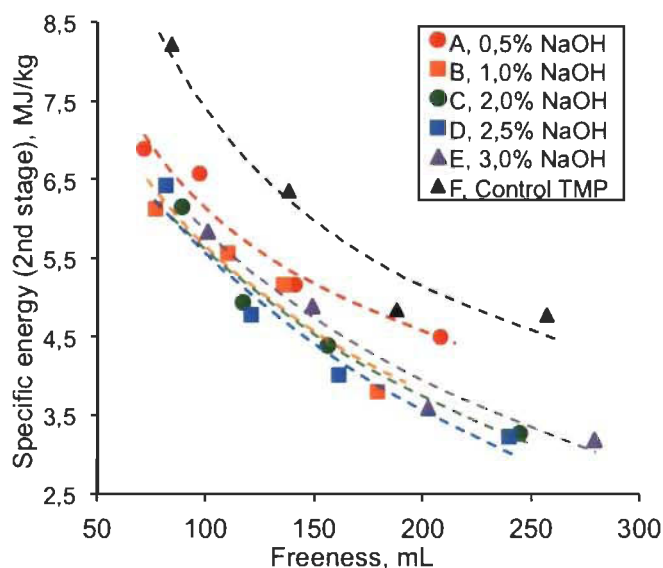


Figure 4.9 Specific energy consumption of secondary refining as a function of freeness

CONCLUSIONS

On the basis of the test results, it can be concluded that the present of sodium hydroxide takes an important place in the ozone treatment of mechanical pulp. When 2% ozone was applied as an interstage treatment on the primary pulp, more than 65% of carboxylic acid has been formed with 2,5% sodium hydroxide added within ozone treatment. At this point, the pH of the pulp after ozonation is 6,15, and when the pH is higher than 6,15, no more generation of acidic groups could be detected, while similar observation has been found for the tensile strength. Most increase of tensile strength could be gained with 2,5% sodium hydroxide added in the ozone treatment, about 15% augmentation at 100 mL freeness. While sodium hydroxide addition is more than 2,5%, the tensile index begins to decrease at the same handsheet density. Considering the refining energy

consumption, adding 2,5% sodium hydroxide has been proved another time to be the best reaction condition for ozone treatment in the mechanical pulping process. Under this condition, 26,7% of energy reduction of secondary refining was got to produce a pulp of 100 mL freeness compared to the control TMP. Very slight decrease of tear index could be observed when ozone treatment was carried out at the pH between 5,4 - 6,15. In this research, the decrease of paper brightness is not only caused by the ozone treatment, but also hugely influenced by the sodium hydroxide addition.

Impact of ozone and oxygen inter-stage treatment on TMP qualities and fibre development

Yu Sun and Robert Lanouette, Lignocellulosic Material Research Centre, UQTR, C.P.

500, Trois-Rivières, G9A 5H7

Éric Pelletier, Kruger Inc.

Jean-Noël Cloutier, Hydro-Québec

Michel Epiney, Air Liquide Canada Inc.

Abstract: Reducing the high-energy consumption in TMP process while maintaining or improving the pulp and paper's properties are the two main objectives of this project. Ozone and oxygen have been selected to carry out a chemical treatment between the two refining stages. In our previous study, the pH conditions for ozone treatment with primary pulps were found to be optimum in the range of 4.5 to 5.5. Hence, all the trials under different ozone charges were carried out within that pH range. Significant energy saving could be realised with ozone and/or oxygen treatment, especially when 2% ozone is applied with 1.35% sodium hydroxide charge. These two (O_3 , O_2) oxidative agents are found to have a slight positive effect on increasing mean fibre length of secondary pulp. Another interesting observation is that no decrease of fibre coarseness could be found when 5% oxygen was applied on primary pulp, while ozone treatment lead to a decrease of fibre coarseness. Some increase of tensile strength could be obtained with those chemical treatments along with an increase in tear strength. Although both ozone and oxygen have been widely studied in bleaching chemical pulp, a brightness drop has been observed for both chemical reactions.

Keywords: ozone, oxygen, energy consumption, thermomechanical pulp

INTRODUCTION

In the thermomechanical pulping (TMP) process high-energy consumption is required: steam to heat the chips and electricity to separate the fibres in a pressurized refiner [61]. The high-energy consumption largely limits the development of the high yield pulp due to continuously rising energy price. In order to enhance the competitiveness of TMP in

the pulp and paper industry, the pulping process needs to be improved in order to obtain better pulp and paper properties while using less energy. A mild chemical treatment before or after refining stage seems to be an effective method to facilitate the pulp refining without significant loss of pulp yield.

Ozone, a highly oxidative agent reacts with wood fibre components. It has been studied as a chemical pulp bleaching agent for a long time. The first patent on ozone bleaching was published in 1889 [72]. Based on that successful use, a study of ozone in mechanical pulping process was carried out in 1964 [39]. Subsequently, several researches of ozone application in high-yield pulping process have been published. According to the literature, ozone treatment has a positive impact on tensile strength [3, 19, 40, 58] but the effect on tear index is variable [1, 65]. Katz and Scallan indicate that the improvement of tensile strength by ozonisation is probably caused by the formation of carboxylic acid groups [26]. The effect of ozone on energy saving was also reported. The energy consumption of secondary refining decreased by 32%-39% when a 4% charge of ozone is applied at a concentration of 10% [50]. The other chemical agent studied in this paper is oxygen, which is a much weaker oxidant than ozone. Researches on oxygen delignification [81-83] show that oxygen requires relative high temperature, high pressure and alkali conditions to get an acceptable reaction rate.

In this study, an inter-stage treatment of ozone and/or oxygen between two refining stages was investigated. The consistency of the primary pulp was 30% knowing that ozone offers a better reactivity between 30% and 50% consistency [60]. Sodium hydroxide solution was used to adjust the pH during ozone and oxygen treatments since as it has been found that pH has a significant effect on the performance TMP treatment. Different charges of ozone were applied and results were compared with the performance of oxygen on a two stages refining TMP.

EXPERIMENTAL

Materials

The pulp used for ozone treatment was a primary TMP made from mixed chips of spruce and fir produced by Kruger mill located in Trois-Rivières, Québec. This primary pulp had a freeness of 565 mL with specific energy consumption about 6.5 MJ/kg.

Ozone and oxygen treatment

An Ozonia OZAT unit was used to produce a gas mixture containing 10% by weight of ozone from pure oxygen. The primary pulp was treated with different charge of ozone: 1%, 1.5% and 2% on the basis of dry weight of pulp. For the oxygen treatment, the charge was set at 5%. Before injecting ozone or oxygen gas into the reactor, sodium hydroxide solution was added to adjust the reaction pH. Target reaction pH was 4,5 to 5,5 from earlier work. The chemical treatment conditions of this study are listed in Tableau 4.1.

Tableau 4.1 Ozone and oxygen treatment conditions and their corresponding sodium hydroxide addition

	Pulp consistency, %	T, °C	NaOH, %	O ₃ , %	O ₂ , %	pH after treatment
Control TMP	30,0	85	-	-	-	5,60
TMP-NaOH	33,8	85	0,95	-	-	6,90
TMP-1% Ozone	34,6	85	0,65	1,0	-	5,35
TMP-1.5% Ozone	35,8	85	0,80	1,5	-	5,15
TMP-2% Ozone	34,4	85	1,35	2,0	-	4,70
TMP-Oxygen	33,4	85	0,50	-	5,0	6,75

Refining

The primary pulps (20 kg, 30% consistency) were diluted with water after ozone treatment to obtain 20% consistency prior to the second refining stage. The second refining stage was realised at the Lignocellulosic Material Research Centre, UQTR, using a Metso CD 300 pilot refiner under atmospheric condition. The refiner plate gap was adjusted during a single-pass refining process in order to get different freeness levels of the pulps. At the end of the secondary refining, the pulps could reach a temperature of 90-95 °C.

Pulp and Paper properties

Pulp properties were evaluated on 60 g/m² handsheets prepared with a British sheet former following the PAPTAC method C.4. Scott internal bond strength was measured according to TAPPI T833. Handsheets physical properties were measured according to PAPTAC methods D.34, D.9 and D.8. The optical instrument Color Touch PC (Technidyne Corp., USA) was used to measure the optical properties of the handsheets. The brightness and opacity were determined using PAPTAC methods E.1 and E.2. The light scattering coefficient and the light absorption coefficient were measured using TAPPI method T1214.

RESULTS AND DISCUSSION

Reducing the energy consumption in a TMP mill is always a big challenge but still considered the most efficient way to lower the operating cost. Ozone and oxygen are two strong oxidative agents who react with the majority of wood components especially lignin. In a TMP process, most of the energy is used in the refining stages. Adding these two chemicals to the mechanical pulping process can reduce the energy demand in the downstream refining stage. So, the earlier chemicals are added to the process, the higher the overall energy reduction that can be achieved. However, a previous research has pointed out that when ozone is applied on wood chips, no obvious modification of energy consumption could be observed [1]. In this study, ozone and oxygen have been injected as an inter-stage treatment between primary and secondary refining. The

reduction of energy consumption for both ozone and oxygen treatments were evaluated based on the same tensile strength level.

The correlation between tensile index and specific energy consumption of secondary refining is shown in Figure 4.10. Ozone and oxygen treatments of primary pulp followed by secondary refining show a significant energy saving accompanied with an increase in tensile strength. Ozonation of primary pulp is more efficient than oxygen to reduce energy consumption. The best energy saving was obtained when 2% ozone was applied with 1.35% sodium hydroxide charge. Under these conditions, the secondary refining energy was reduced by about 40% compare to control TMP when producing a secondary pulp at 45 Nm/g of tensile strength. This reduction corresponds to 24% of the total energy when 6.5 MJ/kg is used in the primary refining.

In a previous study [84], it was found that applying 5% oxygen offers a better performance for energy saving and pulp properties improvement than a 10% charge. For this reason, only 5% oxygen was investigated in this paper to be compared with ozone treatment. At the same tensile index, it can be observed that the secondary refining energy reductions are similar for 5% oxygen and 1.0-1.5% ozone charge. It could also be concluded that higher oxygen charge has no significant impact on secondary refining process, as 1.0-1.5% ozone gas is accompanied by 9%-8.5% oxygen. It was also reported that oxygen seems to have no selectivity for reacting with fibre components [83], while ozone is assumed to preferably attack the lignin rather than the carbohydrates [17, 66, 67].

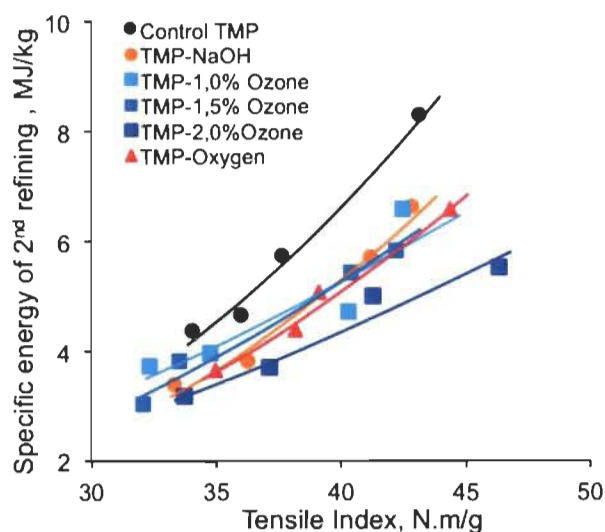


Figure 4.10 Correlation between tensile index and specific energy consumption of secondary refining

The fibre distribution is a useful indicator of the pulp and sheet qualities that can be used to evaluate the effect of ozone and oxygen on the TMP pulps. The long fibres form the basic fibre network and the short fibres and fines are retained in that network in order to improve the inter-fibre bonding ability, decrease the sheet roughness and also give a higher sheet opacity [85]. The fibre distributions of secondary pulp from different inter-stage treatments of ozone, oxygen and caustic are shown in Figure 4.11. Slightly more fibres in the R14 fraction was generated when 1% sodium hydroxide was applied to primary pulp compared with all other trials. When primary pulps were treated with different charges of ozone or oxygen, more fibres were produced in the R28/R48 fraction and less in R48/R100 fraction after secondary refining compare with a TMP reference. On the other hand, the fines content could determine pulp qualities along with fibre fraction. In this study, no significant difference could be noticed in regards of fines content of secondary pulp for the different trials.

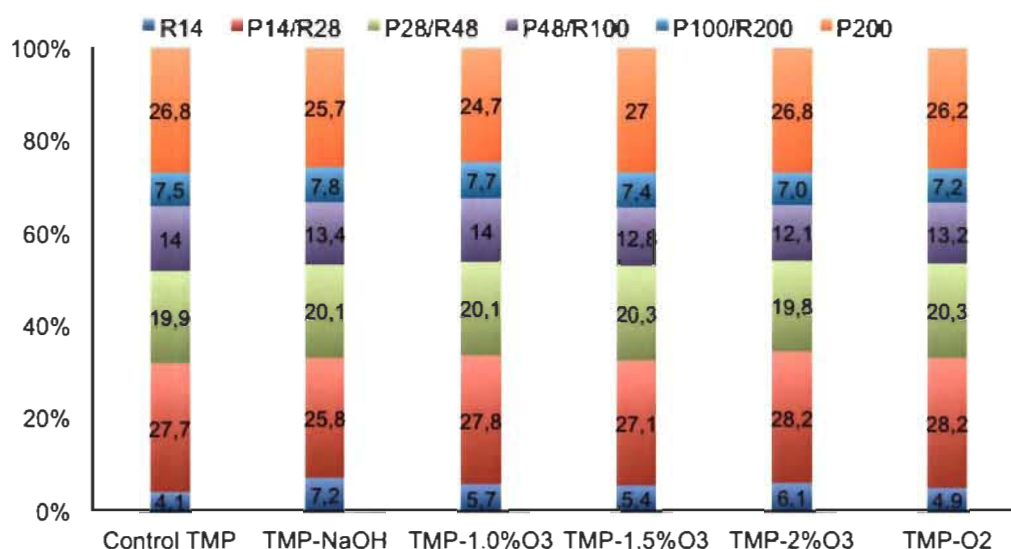


Figure 4.11 Fibre distribution after secondary refining at pulp freeness of 130 mL

Fibre length is an essential pulp characteristic that can influence several physical properties. It is well known that TMP is not as strong as chemical pulp, and this is mainly due to the shorter average fibre length [40]. Different conclusions have been reported about the effect of ozone or oxygen inter-stage treatment on mechanical pulp. One research showed no significant effect on the average fibre length could be observed when ozone or oxygen gas is injected in primary refining or in secondary refining [1]. Another study indicated that ozonation has a positive effect on fibre length [4]. This study showed a minimum charge of 1.5% ozone is required to obtain a significant impact. The effect of 1.5-2% on mean fibre length is similar to a trial of 5% oxygen compared with TMP reference. The gain was even larger as the pulp freeness was lowered. Indeed, at 100 mL freeness, the average fibre length increased by more than 10 %. It has been widely accepted that more carboxyl groups are formed when ozone or oxygen react with fibres especially lignin, and this could modify the fibre swelling ability. This will be discussed in more details later in this paper. Thus, we suggest that oxidized fibres are prevented from cutting during refining by their better swelling ability.

Fibre coarseness is defined as weight per fibre length, which is another important indicator for fibre quality [69]. Higher coarseness means lower fibre flexibility and

higher roughness of sheets. A slight decrease of fibre coarseness could be observed when 2% ozone was applied compared with a TMP reference. Similar results were obtained when 1.0% sodium hydroxide was added before secondary refining. It is interesting to observe that, for the other trials, no decrease of fibre coarseness was found compared with the control TMP. This indicates that under these experimental conditions there would be no significant loss in bulk index that is an important paper property to preserve in order to respond to the market demand.

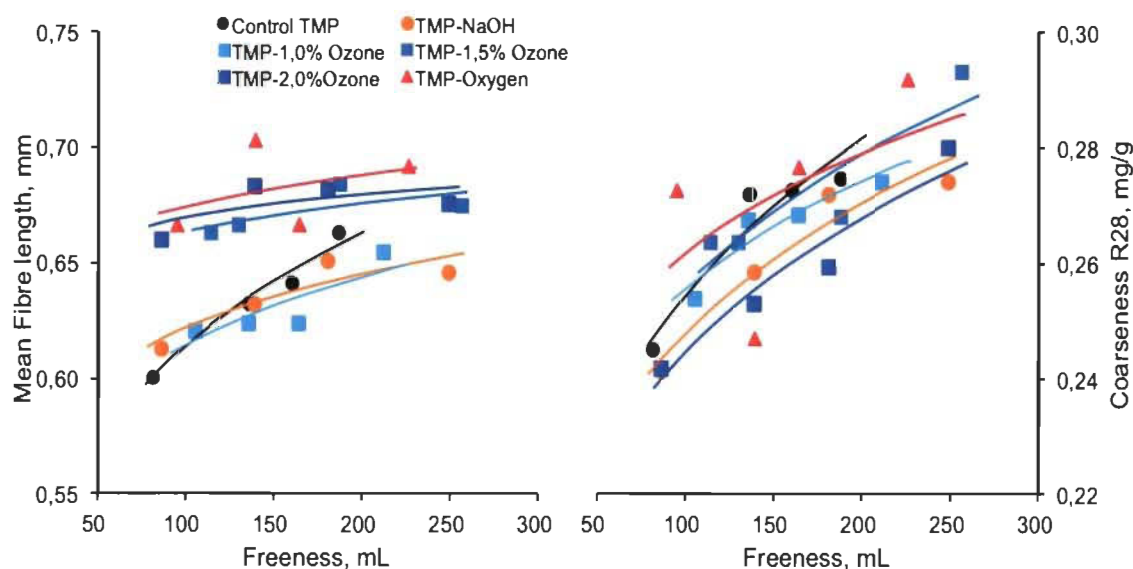


Figure 4.12 Effects on fibre length and R28 fibre coarseness as a function of freeness

The characteristics of fines play an important role on determining the pulp properties in TMP and CTMP. Compared to fibres, fines have a much higher specific surface and a better water absorption ability. Sedimentation volume of fines can represent the development of fines during refining. In this study, it was found that with ozone or oxygen treatment, sedimentation volume of secondary fines is lower compared to a control TMP, as shown in Figure 4.13. It can be said that the oxidation from ozone and oxygen is mainly happening with the components of fibre surface since the secondary fines are more coming from primary wall and middle lamella than secondary wall. As it is widely known, the fines from the middle lamella and the primary wall are more flake-like containing much more lignin with poor bonding ability [76]. No significant variance of secondary fines' quality under different charges of ozone could be observed. With the

decrease of pulp freeness, this sedimentation volume of fines index of oxygen treated trial has the tendency to be the lowest compared with all other trials. Although the reason is not clear, it suggests that refining mechanism after oxygen treatment differs from the ozone treated pulps.

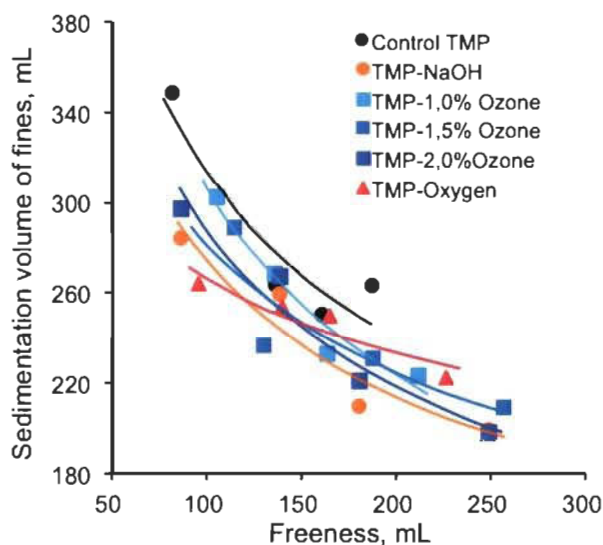


Figure 4.13 Effect on sedimentation volume of fines as a function of freeness

The reaction of ozone or oxygen with fibres leads to the generation of carboxylic acid groups, which results in improvement of tensile strength, as in Figure 4.14. The increase is probably caused by the fibre surface modification and the improvement of fibre swelling. Indeed, with 2% ozone applied, the treated pulp showed an increase of about 22% compared with the reference TMP. Consequently, an 8% improvement of tensile strength with a 2% ozone charge compared to reference TMP. The benefits are more pronounced with ozone than oxygen mainly because the reactivity of ozone is much higher, and possibly more selective than oxygen, attacking preferentially the lignin over the other fibre surface components [66].

Tensile strength is influenced by both average fibre length, and fibre bonding ability. The latest is reported by the Scott bond index which is an indicator of the inter-fibre bonding strength [86]. Thus, these two parameters being related, it's important to better understand the improvement of fibre bonding abilities caused by these the two chemical agents used. As discussed earlier, a better average fibre length is observed when 1.5 -

2% ozone or 5% oxygen is applied. On the other hand, Figure 4.14 shows a significant increase of fibre bonding reflected by Scott bond index after ozone or oxygen treatment. The highest bonding index was reached with 1.5% ozone compared with the reference TMP. When ozone charge is 2%, lower fibre coarseness is produced and this leads to higher sheet density. At that charge, the tensile strength is higher than 1,5% ozone but although the Scott bond index is lower.

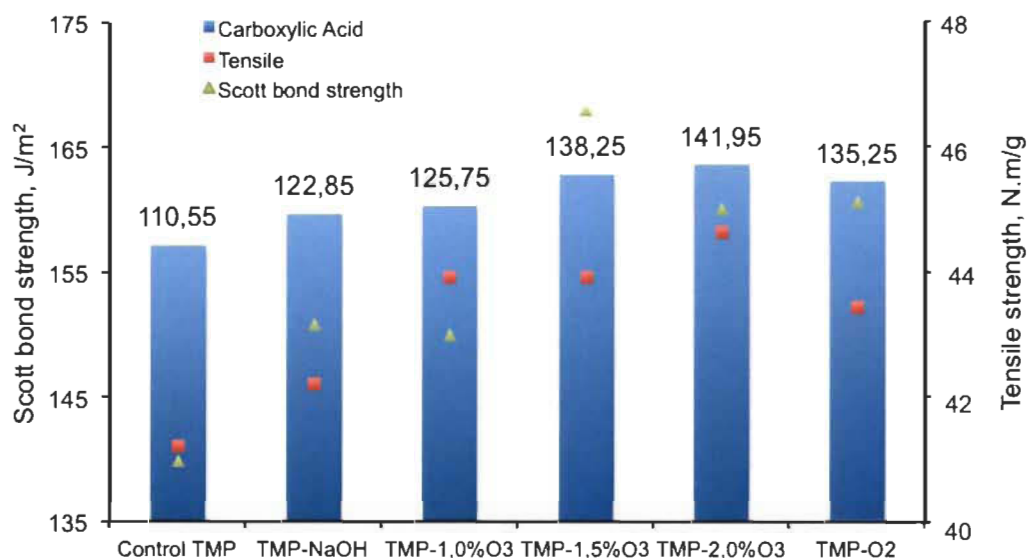


Figure 4.14 Effect of ozone and oxygen on generation of carboxylic acid group, Scott bond strength and tensile strength with pulp freeness at 100m

The results of this study showed that tensile strength increases linearly with increase in handsheet density, as shown in Figure 4.15. This suggests that the increase could come from the fibre wall collapse during further refining and also from the development of fibrillation. However, under the same sheet density, secondary pulp treated by 5% oxygen has a higher tensile strength compared with other treatments. About 8% higher tensile strength could be obtained with oxygen treatment at any level of sheet density compared to reference TMP while no significant difference was observed between the remaining treatments. The high tensile strength gained with oxygen treatment as a function of sheet density is in agreement with the relative high Scott bond discussed above.

On the other hand, tear strength decreased linearly with the increase of sheet density, as shown in Figure 4.15. It is noticeable that the slopes of the trend lines of pulps treated with ozone or oxygen are much steeper than the reference TMP. This means that when the primary pulp is oxidized by ozone or oxygen, tear strength would be largely influenced by the fibre development occurs during secondary refining. Inter-fibre bonding could be improved by fibre development as known and that would lead to the increase in tensile. However, this fibre development occurring during refining could also disturb the intrinsic fibre resistance. As the ozone or oxygen treated fibres are modified by the oxidation of the fibre surface components, they become weaker compared with TMP reference. Thus for these pulps, tear strength decrease is more pronounced followed by the increase of sheet density. An interesting observation from this study is the improvement of tear strength especially when 2% ozone was applied at high freeness level. It can be concluded that when ozone treatment is carried out under suitable conditions, it reacts mainly with the fibre components at the fibre surface and do not penetrate deeply into the fibres. Therefore, fibre swelling ability and inter-fibre bonding ability could be modified without too much disturbing the fibre structure.

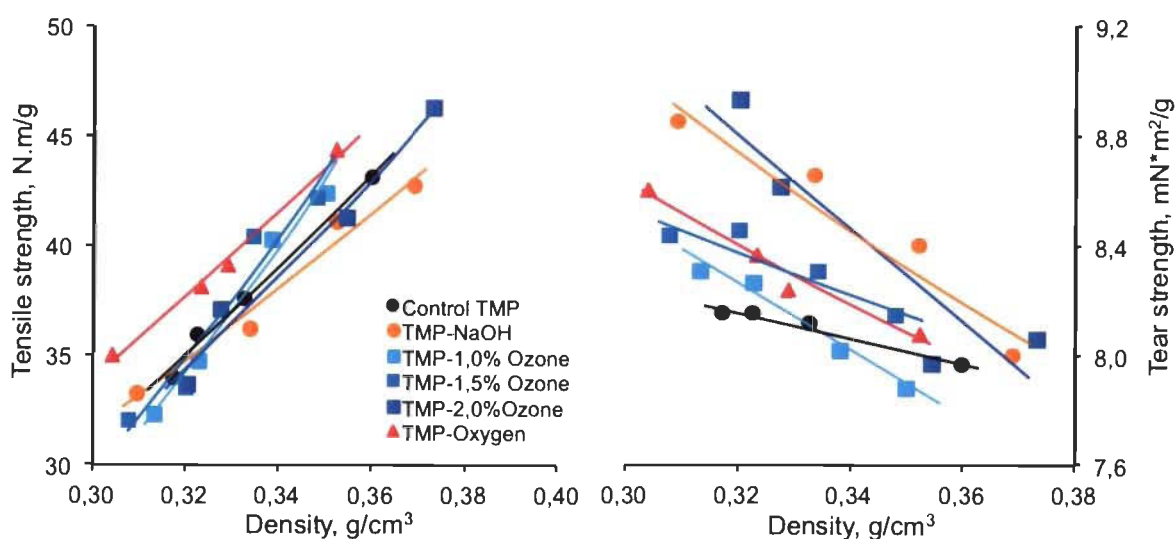


Figure 4.15 Correlations between tensile strength, tear strength and handsheet density

The effect of ozone or oxygen treatment on optical properties is shown in Tableau 4.2, for a pulp freeness of 100 mL. Ozone treated pulps seems to give a lower sheet

brightness. When 2% of ozone is applied with 1,35% sodium hydroxide addition, a drop of 6,6 brightness units is gained compared with reference TMP. Ozone reacts with TMP fibres to produce carbonyl group and some of these carbonyl groups were coloured [1, 20]. Oxygen inter-stage treatment on TMP pulps has similar impact on sheet brightness. A brightness decrease of 5,2 units can be observed when 5% oxygen inter-stage treatment is applied. However, as it can be seen in Tableau 4.2, when primary pulp is treated with 0,95% sodium hydroxide solution before secondary refining, the brightness drop is nearly the same as 2% ozone charge. That suggests that the sodium hydroxide might be partly responsible of the brightness loss.

A slight increase of opacity could be observed with ozone or oxygen treatment. The reason is that lower sheet brightness can give a higher opacity index. Another possibility is that during secondary refining after reaction with ozone or oxygen, fines are mainly from primary wall and middle lamella regions, and those fines could contribute to achieve higher sheet opacity. The change of light scattering coefficient and light absorption coefficient is highly related to the sheet brightness and opacity. After oxidation treatment by ozone or oxygen, relatively lower light scattering and higher light absorption ability could be observed.

Tableau 4.2 Effect of ozone and oxygen on optical paper properties with pulp freeness at 100 mL

Trial	ISO Brightness (%)	ISO Opacity (%)	Light Scattering Coefficient (m ² /kg)	Light Absorption Coefficient (m ² /kg)
Control TMP	55,2	94,7	53,0	3,15
TMP-NaOH	48,4	96,4	51,6	5,08
TMP-1.0% Ozone	50,8	95,6	52,4	3,98
TMP-1.5% Ozone	50,2	95,4	51,7	4,00
TMP-2.0% Ozone	48,6	95,3	50,8	4,13
TMP-Oxygen	50	95,9	51,6	4,65

Fibre Surface Observations

Figure 4.16 shows the surface morphology of TMP and TMP-NaOH fibres after secondary refining; these fibres are from R28 fraction collected by BMN. Fibres coming from the control TMP trial are smoother and less fibre bonding could be observed in Figure 4.16(a)(b) compared with fibres of TMP-NaOH. The smooth fibres from control TMP looks like to be covered by a smelt-like layer. And this observation is similar to the result presented by Li [87], it is assumed that the smooth layer is most likely the melted lignin on the fibre surface compared to the characteristics of fibre structure. In TMP-NaOH, much more peeling-off of fibres could be observed and some patch-like materials that do not show micro-fibril structure exist on the fibre surface.

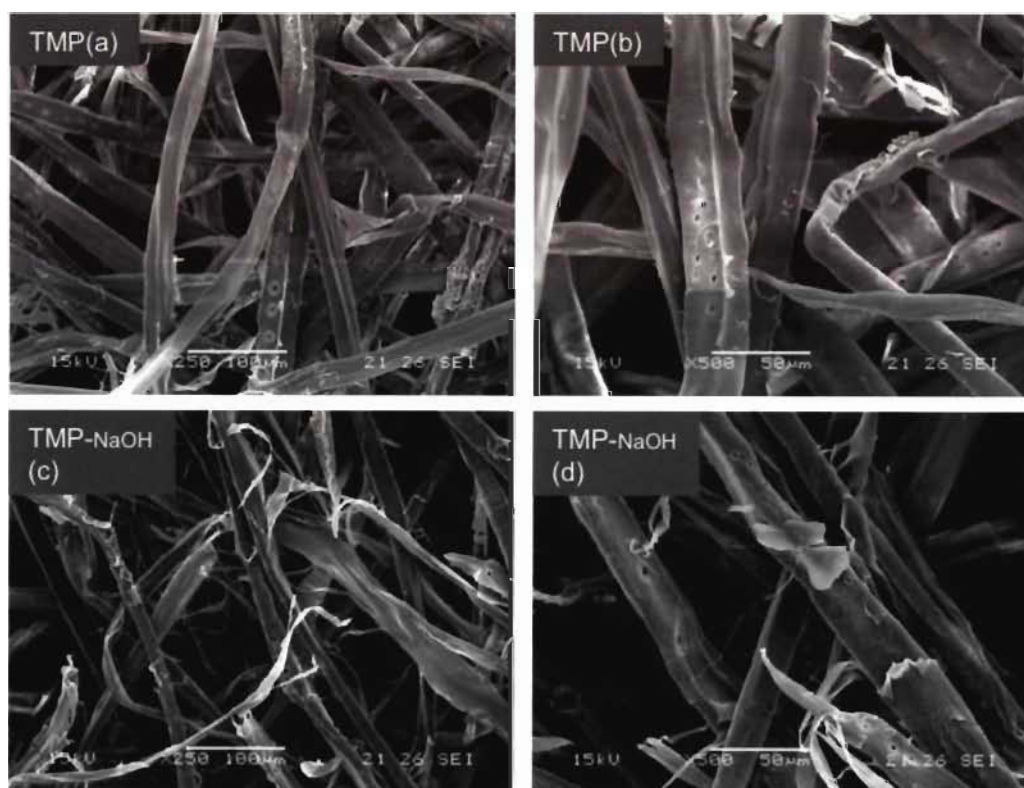


Figure 4.16 SEM images for the TMP and TMP-NaOH fibres from R28 fraction after secondary refining

The secondary fibres that are treated with 2% ozone or 5% oxygen before secondary refining have been shown in Figure 4.17. These fibres have been much more developed during secondary refining and significant more inter-fibre bonding could be found

compared with the fibres in Figure 4.16. The characteristics of different fibre structures could be illustrated as, non-fibrillar middle lamella, crossed-fibril structure in the primary wall and parallel micro fibril structure in the secondary wall [88]. With ozone or oxygen treatment, fibres are developed by peeling-off without too much cutting or splitting compared with control TMP. This is in accordance with relative higher mean fibre length and lower fibre coarseness with ozone or oxygen treatment that has been discussed above. Both crossed-fibril structure and parallel fibril structure could be observed on the fibre surface in Figure 4.17(b)(d). The difference of fibre morphology between ozone treated fibres and oxygen treated fibres is not significant.

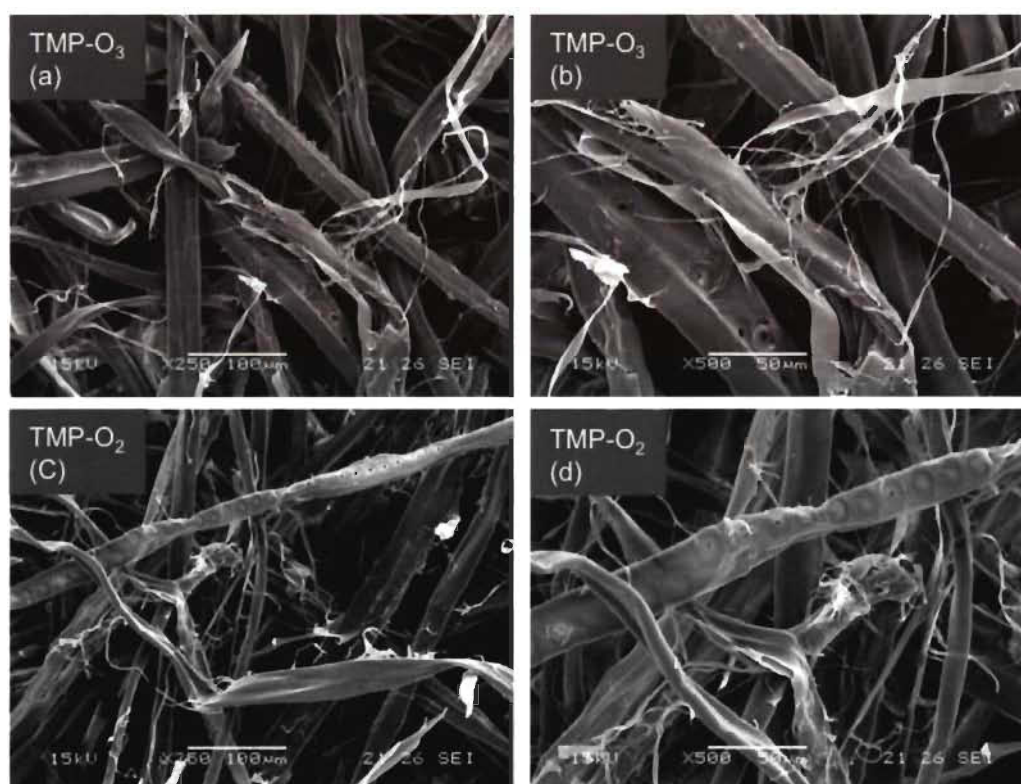


Figure 4.17 SEM images of R28 secondary fibres, 2% Ozone or 5% Oxygen have been applied before secondary refining

CONCLUSION

In this study, the performance of ozone and oxygen treatments on TMP pulps was investigated, both two chemical were applied as an interstage treatment on the primary pulp before secondary refining stage. These treatments can lead to significant energy

reduction of secondary refining. The best energy saving was obtained when 2% ozone is applied with 1,35% sodium hydroxide solution charge. Under these conditions, about 40% saving of secondary refining energy could be achieved to produce a pulp at 45 Nm/g tensile strength compared with a TMP reference. It could be found that 5% oxygen and 1,5% - 2% ozone have a positive effect on increasing the mean fibre length of secondary pulp. Another important result is that with oxygen inter-stage treatment, no decrease of R28 fibre coarseness could be found compared with all other treatments. Ozone and oxygen react with the fibre surface and more carboxylic acid groups are formed contributing to improve the inter-fibre bonding ability. That is supported by the increase of Scott bond index. Higher increase of tensile index of ozone treated pulps is observed compared to oxygen treated pulps under the same freeness. Tear index of ozone and oxygen treated pulps is increased compared with the TMP reference which means that when these two oxidative agents are applied under suitable conditions, they react mainly with the fibre surface components without affecting too much the fibre physical strength. When 2% of ozone is applied with 1,35% sodium hydroxide addition, we measured a 6,6 brightness units decrease compared with TMP reference, and the same brightness drop was observed when 0,95% sodium hydroxide solution is applied on primary pulp before secondary refining stage suggesting that brightness loss could be associated with the sodium hydroxide.

Chapitre 5 - Effets combinés du raffinage sélectif et d'un traitement interstade à l'ozone sur la fraction des fibres longues

Dans les deux chapitres précédents, nous avons étudié l'influence du traitement interstade à l'ozone dans une mise en pâte thermomécanique normale en termes d'énergie spécifique de raffinage, du comportement des fibres, des propriétés physiques et optiques des pâtes et papiers. Les conditions requises pour bien réaliser le traitement à l'ozone ont été étudiées. Plusieurs conclusions ont été tirées de ces résultats. Quand 2% d'ozone sont appliqués sur les pâtes primaires à 85°C à un pH final de 4,5 à 5,5, une économie d'énergie spécifique évidente au raffinage secondaire pourrait être réalisée avec une augmentation de l'indice de rupture et de l'indice de déchirure.

Dans ce chapitre, le traitement à l'ozone est combiné avec un raffinage sélectif sur les fibres longues. Un stade de fractionnement est ajouté pour séparer les pâtes primaires en deux fractions : une fraction de fibres longues (>R48) et une fraction de fibres courtes (P100). Le traitement à l'ozone est appliqué seulement sur la fraction de fibres longues de pâte primaire, et les charges d'ozone sont fixées à : 1%, 1,5% et 2%. Après le raffinage secondaire, ces fibres ozonisées sont remises avec les fibres courtes primaires afin de comparer avec une PTM normale. Il y a deux articles dans ce chapitre, soit « Impact of selective refining combined with interstage ozone treatment on thermomechanical pulp » et « Fibre performance of mechanical pulp after selective refining combined with inter-stage ozone treatment » (présenté À la conférence IMPC 2014). L'effet du traitement à l'ozone combiné avec un raffinage sélectif est évalué sous différents aspects, comme la consommation d'énergie spécifique, les résistances physiques et optiques des feuilles, la distribution des fibres, la longueur de fibres et aussi l'analyse de surface réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB).

Les résultats montrent que le raffinage sélectif permet une économie d'énergie spécifique d'environ 15% de l'énergie totale de raffinage pour produire une pâte de 100 mL d'indice d'égouttage. De plus, en combinant avec l'application de 1,5% d'ozone, un

autre 13,8% d'économie d'énergie est réalisé. Avec le raffinage sélectif, une augmentation du coefficient de diffusion de feuille a été remarquée sans avoir modification significative sur les propriétés physiques des feuilles. Comparé avec le raffinage sélectif seulement, le traitement à l'ozone peut modifier les propriétés des pâtes secondaires. Mais cette amélioration n'est plus évidente quand les pâtes secondaires ozonisées sont mélangées avec les fines primaires, en raison de la faible capacité de liaison de fines primaires. Du côté du développement des fibres, le traitement à l'ozone a une influence négative sur la longueur moyenne des fibres, cependant, le raffinage sélectif protège la longueur des fibres, même combiné avec un traitement à l'ozone par rapport à une PTM normale. Un effet négatif sur la masse linéique des fibres provoqué par le traitement à l'ozone est observé.

Tous les résultats de cette recherche sont présentés dans l'annexe C.

Impact of selective refining combined with interstage ozone treatment on thermomechanical pulp

Yu Sun* and Robert Lanouette, Research Centre on lignocellulosic material, UQTR,
C.P. 500, Trois-Rivières, G9A 5H7

Éric Pelletier, Kruger Inc.

Jean-Noël Cloutier, Hydro-Québec

Michel Epiney, Air Liquide Canada inc.

Abstract: The aim of this study is to evaluate the performance of selective refining combined with ozone inter-stage treatment in a TMP process. A fractionation process was carried out to separate the primary pulp into two fractions, a long-fibre fraction and a short-fibre fraction. Different charges of ozone, namely 1%, 1.5%, and 2%, were used to treat the long-fibre fraction, and only the treated pulp went to the second refining stage. Finally, the secondary pulp was recombined with the primary short-fibre fraction to be compared to a control TMP trial. Result shows that 21% of the total refining energy could be saved when 1.5% ozone inter-stage treatment is applied before selective refining compared with whole pulp refining, when the pulp freeness is 100 mL. At this level of ozone charge, a slight increase in tensile strength is observed with no significant variation in tear index.

Keywords: ozone; fractionation; selective refining; TMP; energy reduction; properties

INTRODUCTION

Continuous investigation has brought major gains in the mechanical pulping industry regarding reduction of the energy consumption and improvement of pulp and paper quality. However, a more energy efficient pulping process producing better quality pulp and paper is always the major focus for maintaining competitiveness despite the continuous increase of manufacturing costs, including fibrous materials and energy costs. The refined pulp can be divided into three parts: long (> R48) fibres, short fibres

(R100+R200), and fines (P200). In mechanical pulping, long fibres create the main fibre network during the papermaking process; thus, the main mechanical resistance of the sheet is determined by the long fibres. For primary pulp, long fibres present three quarters of the whole pulp. It has been shown that long fibres possess poor inter-bonding ability compared with short fibres and fines [89]. Thus, it is very interesting to develop the bonding abilities of long fibres and at the same time increase their flexibility. Law [89] indicates that it is difficult to enhance fibre bonding only by selective refining of long fibre without chemical modification. Therefore, a chemical treatment is demanded to modify the long fibre prior to the secondary refining.

For mechanical pulp fibres, one of the main reasons for low inter-fibre bonding is the existence of lignin, although the hydrophobic lignin needs to be retained to give the high yield and high bulk property to mechanical pulp [90]. Applying a chemical agent to modify the lignin-rich material on the fibre surface can improve the bonding ability of mechanical pulp fibres while maintaining the high yield. Ozone is known to be a powerful oxidizing agent that has already been used in industrial pulp bleaching [20, 64, 91]. Ozone has been found to have a positive effect on both energy savings [1, 2] and on pulp qualities [26].

In our previous study, it was found that the presence of sodium hydroxide is important in the ozone treatment of mechanical pulp. Ozone has a good performance when the reaction pH is between 5.4 and 6.15 and the reaction is carried out with whole primary pulp. Short fibres and fines have much larger specific surfaces and more contact with chemical components than do long fibres [92]. In this study, a two-stage fractionation process using a screen basket with very small apertures is employed to separate the primary pulp into two fractions. This fractionation process is based on fibre length, and it has been proved to be an efficient way to separate primary pulp by our research group [85]. To compare with the previous study of ozone performance in mechanical pulp, only long fibres of primary pulp are treated with ozone before proceeding to the secondary refining. Then, the primary short-fibre fraction is recombined with the secondary pulp to evaluate the feasibility of selective refining with or without chemical treatment.

EXPERIMENTAL

Materials

The pulp used for ozone treatment was a primary TMP made from mixed chips of spruce and fir from Kruger mill located in Trois-Rivières, Québec. This primary pulp had a freeness of 565 mL with a specific energy consumption of about 6.5 MJ/kg.

Fractionation

The primary TMP was fractionated into two fractions before ozone treatment: a long-fibre fraction ($> R48$) and a short-fibre fraction (P100). This fractionation process has been proven to be efficient by Ferluc et al. [85]. This process is based on fibre length, using a 0.25-mm smooth hole basket. In this two-stage fractionation process, 13.7% of the short fibres of the total pulp is extracted in the first stage and another 6.2% is separated during the second stage.

Ozone treatment

An Ozonia OZAT unit was used to produce the ozone from oxygen to produce a gas mixture containing 10% by weight of ozone. The primary long-fibre fraction was treated with different charges of ozone, i.e., 1%, 1.5%, and 2%, respectively. Before injecting ozone gas into the reactor, sodium hydroxide solution was added to adjust the reaction pH number. After treatment with ozone, the pulp pH was about 5 for each trial containing ozone inter-treatment. For each trial, the pulp quantity was about 20 kg and the consistency was 30%.

Refining

The pulps (20 kg, 30% consistency) were diluted with water after ozone treatment to obtain 20% consistency prior to the second refining stage. The second refining stage was realised at the Lignocellulosic Material Research Centre (Trois-Rivières, QC, Canada), using a Metso CD 300 pilot refiner under atmospheric conditions. The refiner plate gap was adjusted during a single-pass refining process to obtain pulps with different freeness

levels. At the end of the secondary refining stage, the pulps reached temperatures of 90 to 95 °C.

Pulp and Paper properties

Pulp properties were evaluated on 60 g/m² handsheets prepared with a British sheet-mould former according to PAPTAC method C.4. Scott internal bond strength was measured according to TAPPI T833. Handsheet physical properties were measured according to PAPTAC methods D.34, D.9, and D.8. The optical instrument Color Touch PC (Technidyne Corp., USA) was used to measure the optical properties of the handsheets. The brightness and opacity were determined using PAPTAC methods E.1 and E.2. The light scattering coefficient and the light absorption coefficient were measured using TAPPI method T1214.

RESULTS AND DISCUSSION

Refining Energy

Energy consumption is an important index for thermomechanical pulping because high energy is always demanded and it takes around 15 to 30% of the production cost, affecting the profitability of this type of pulp. Figure 5.1 shows the specific energy consumption of secondary refining of long fibres, treated or not treated with ozone, as a function of pulp freeness. Selective refining of long fibres has a positive effect on energy savings. During fractionation, 80.1% of the whole fibres are retained, and all of these fibres are treated or not treated with ozone before they further undergo secondary refining. After that, the short-fibre fraction is recombined with the secondary pulp. Using selective refining without ozone treatment can result in a total refining energy reduction of about 15.3% compared with control TMP, at 100 mL pulp freeness. A reduction in fibres of only 19.9% can lead to 28.2% less energy consumption. This means selective refining of long fibres leads to less energy waste.

Ozone treatment can also give significant energy savings, as shown in Figure 5.1. Cellulose and lignin are the two most important wood components affecting the energy consumption during the refining process. A study shows that the lignin oxidation rate

with ozone is much faster than cellulose decomposition [66]. Hence, it could be concluded that the reduction of energy consumption from ozone treatment is primarily from the modification of lignin. In this research, ozone was applied to the long-fibre fraction of primary pulp. With 2% ozone, 22.5% of the secondary refining energy could be saved compared with selective refining without ozone treatment when the pulp freeness is 100 mL. Compared with whole pulp refining, the energy reduction is 44.4% under the same conditions. In our previous study, when 2% ozone was applied to a whole primary pulp under the same pH condition, about a 26% reduction in secondary refining energy was gained compared to a normal TMP trial when the pulp freeness was 100 mL. This means ozone more easily reacts with the short fibres or fines than with the long fibres, primarily because the specific surfaces of the short fibres and fines are much larger than that of long fibres [92]. However, ozone still has a good performance on long fibre refining.

The difference in energy consumption is not large when producing a pulp of 100 mL when the ozone charge is between 1.5% and 2%. Therefore, the properties of pulp and paper need to be discussed to determine the most suitable ozone charge.

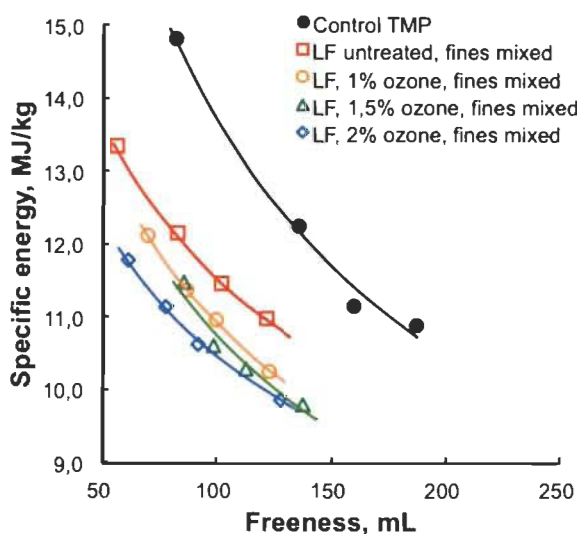


Figure 5.1 Pulp freeness versus specific energy consumption

Fibre Distribution

Figure 5.2 shows the fibre distribution of long fibres after secondary refining with or without ozone treatment compared with a control TMP trial as a function of freeness. The fibre distribution of secondary fibres varies when long fibres of the primary pulp are treated with different charges of ozone. With 1 to 1.5% ozone applied, the secondary pulps contain much more R14+R28 fractions compared with selective secondary refining of the long-fibre fraction untreated by ozone. This could be explained by ozone, which reacts mainly with the lignin at the fibre surface to form more carboxylic acid groups [26, 65, 93]. This can make the fibres more flexible and swollen; more fibre development occurs during secondary refining.

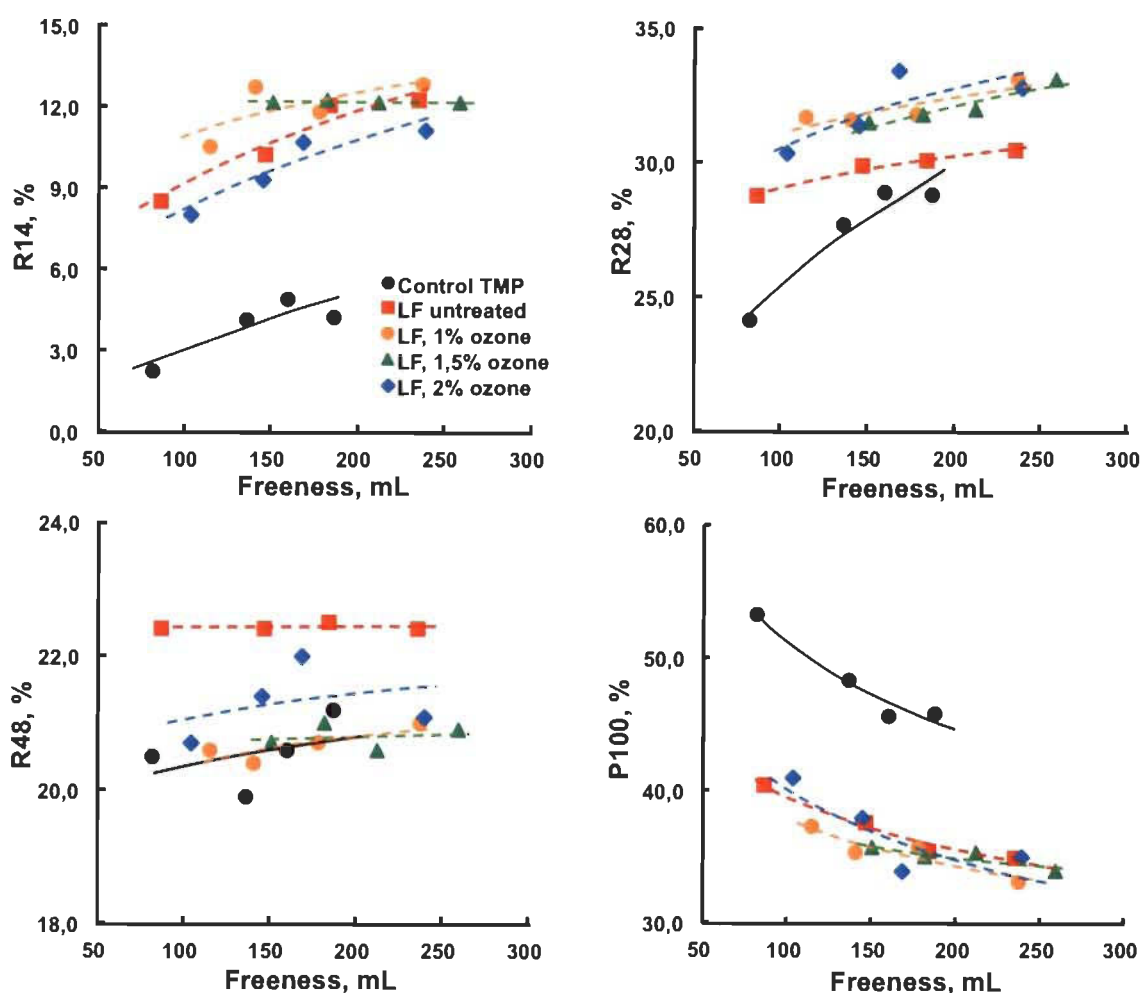


Figure 5.2 Fibre distribution of secondary pulp with or without ozone treatment

When 1.5% ozone is charged, the R14 fraction of secondary fibres remains unchanged with a decrease in freeness. This indicates that at this level of ozone treatment, long fibres have been developed more during the refining process instead of being collapsed or cut. To support this point, a better inter-fibre bonding strength has been observed under this ozone treatment condition; the fibre bonding strength will be discussed later in this paper. However, when the ozone charge is up to 2%, the R14 fraction of the secondary pulp decreases to a lower level and R28 remains at a similar level compared to other charges of ozone. This means that with 2% ozone, the intrinsic fibre strength is affected. Ozone has no significant effect on the generation of short fibres. With the short-fibre fraction of primary pulp recombined into the secondary pulp, the short fibre proportion would be slightly higher compared with control TMP trial. For the recombined pulp with ozone treatment, the amount of R14+R28 fibres is higher than it is for the control TMP.

Physical and Optical Properties

Scott bond is used to evaluate the internal bonding strength, which plays an important role in paper qualities. Inter-fibre bonding strength has an effect on other essential physical properties, including the tensile index and tear index. Bonding strength can be influenced by the species of raw materials, the refining process, and also the chemical treatment during the process [94]. It is evident that a better inter-fibre bonding strength can be gained with ozone inter-stage treatment. Especially with 1.5% ozone applied, when pulp freeness becomes lower than 150 mL, the bonding strength is developed faster than for higher freeness compared with 2% ozone addition.

When the primary short-fibre fraction is recombined with the secondary pulp, either treated or not treated with ozone, in proportion to reform the initial pulp, the fibre bonding strength of these handsheets does not show an advantage compared with control TMP. This means the primary short fibres and fines contribute less to ameliorate the inter-fibre bonding ability compared with primary long fibres being developed during the second refining stage. In mechanical pulp, the primary short fibres and fines principally come from the middle lamella and primary fibre wall, so they are more flake-like rather than fibril, which results in less fibre bonding and so less tensile strength.

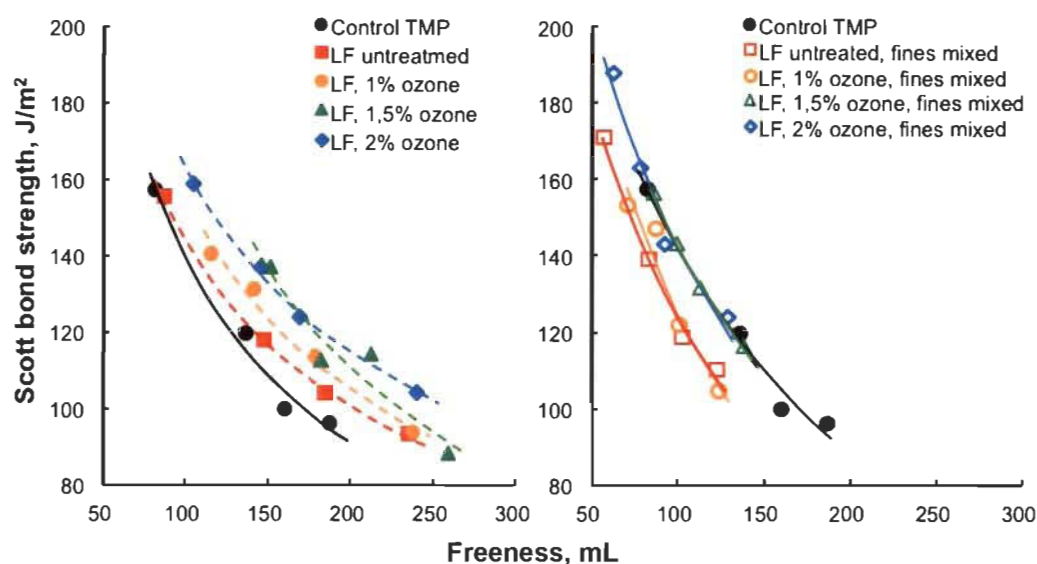


Figure 5.3 Inter-fibre bonding strength as a function of freeness

The tensile and tear indices are two important indicators to evaluate paper properties that are directly influenced by the fibre performance during the refining process. Both of these indexes are determined synthetically by several elements, for example, fibre strength and fibres' inter-bonding abilities. As has been discussed above, selective refining of primary long fibres can maintain more long fibres, especially when 1 to 1.5% ozone is applied as an inter-stage treatment. This could have a positive effect on both of the indexes, as a long fibre can have much more inter-bonding with other fibres than can a short fibre.

As shown in Figure 5.4, selective refining of the primary long-fibre fraction without ozone treatment can augment the tensile strength without disturbing the tear index compared with the control TMP. The recombined pulp of selective refining without ozone treatment has about a 15% better tensile strength, with the same tear index, compared with control TMP.

Ozone seems to have a negative effect on the tear index. Handsheets made with the secondary long fibres with ozone treatment, without adding primary short fibres, showed decreased tear strength, especially when accompanied with increased ozone charge. This indicates that with the amelioration of inter-fibre bonding ability, the fibre itself

becomes weakened; similar results have been published [40, 65]. Another possible reason for this result is that ozone reacts with the lignin at the fibre surface; one of the functions of lignin is to make the fibre stiff. Because of the modification of lignin during the ozone reaction, the fibre is less stiff and fibres are more easily broken down during the tear test. However, when the primary short-fibre fraction is remixed into the secondary pulp, the decrease in the tear index is not significant; a change could be observed only when 2% ozone was applied. The contribution of short fibres and fines will be discussed in another paper that focusses on the fibre characteristics during selective refining with ozone treatment.

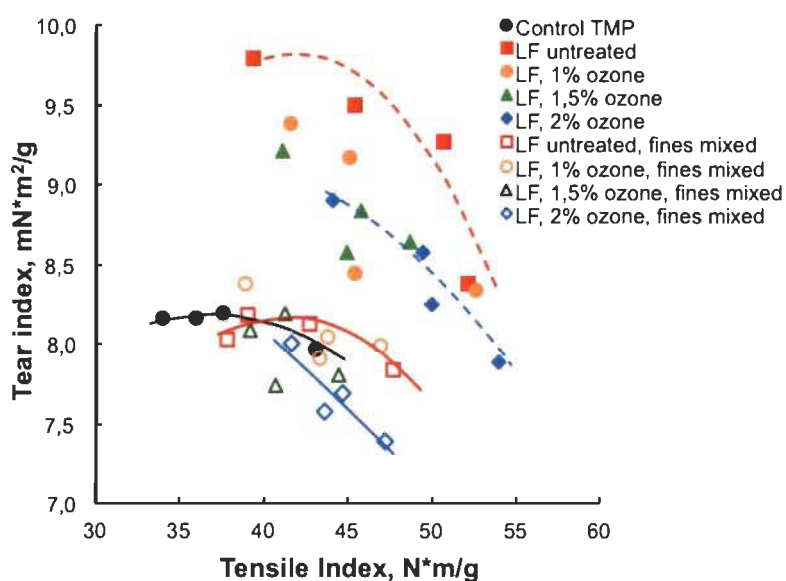


Figure 5.4 Correlation between tensile index and tear index

In this research, the tensile strength of all the samples increases almost linearly with increasing handsheet density, as shown in Figure 5.5. However, the slope of the trend line of each trial is different. This means that the mechanism of tensile development is changed when fractionation and ozone inter-stage treatment are applied. With the same handsheet density, selective refined pulps without ozone treatment or treated with lower ozone charge have a higher tensile strength. This is possibly because when the sheet density increases, individual fibre strength plays a more important role in governing paper tensile strength [95]. and the ozone reaction leads to weakened fibres.

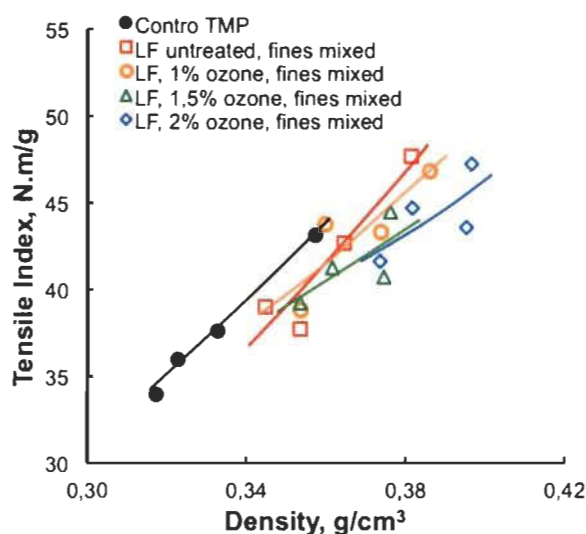


Figure 5.5 Correlation between tensile strength and sheet density

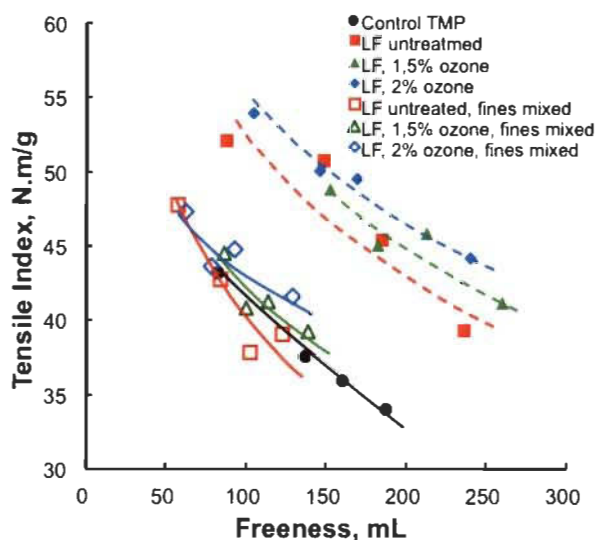


Figure 5.6 Correlation between tensile strength and pulp freeness

An improvement of tensile strength can be observed when long fibres are treated with 1.5% ozone without being remixed with primary short fibres after secondary refining compared with no ozone treatment. However, this improvement would be lost when the secondary pulp is recombined with primary short fibres. The primary fines and short fibres are lignin-rich components, with poor bonding ability. With the joining of these flake-like primary fines, a significant decrease in tensile strength is observed. The

reconstructed pulps treated with ozone still have a better tensile strength, even with the negative effect of adding primary fines and short fibres, compared with control TMP.

In this study, the light scattering coefficient of the handsheet increases with the development of tensile strength for each trial, as shown in Figure 5.7. This can be understood by the generation of more fibre inter-bonding area and fines as a result of developing tensile strength. Both of these modifications contribute to a higher light scattering coefficient. However, ozone seems to have a negative influence on the light scattering coefficient compared with when only selective refining is done. The modification of fibre surface and generation of more carboxyl acid groups during ozone inter-stage treatment can lead to fewer fines and short fibres. Additionally, ozone reaction with fibres can affect the mechanisms of fibre development and rupture during further refining. After treatment with ozone, fibre collapse and peeling-off occurs more from the secondary wall instead of at the interface of the primary wall and middle lamella. As a result, more fibrillar elements are produced, which contribute more to tensile strength and less to light scattering than flake-like particles [96]. These may be the two main reasons that light scattering coefficient is reduced when different charges of ozone are applied to the primary long fibres.

Another important observation is that when secondary pulp is recombined with the primary short-fibre fraction, the light scattering coefficient increases more quickly with ozone inter-treatment compared with selective refining without ozone. Thus, the undesired influence of ozone on the light scattering coefficient can be balanced at lower pulp freenesses. The decrease of the light scattering coefficient is quite slight when 1.5% ozone is applied compared to the control TMP.

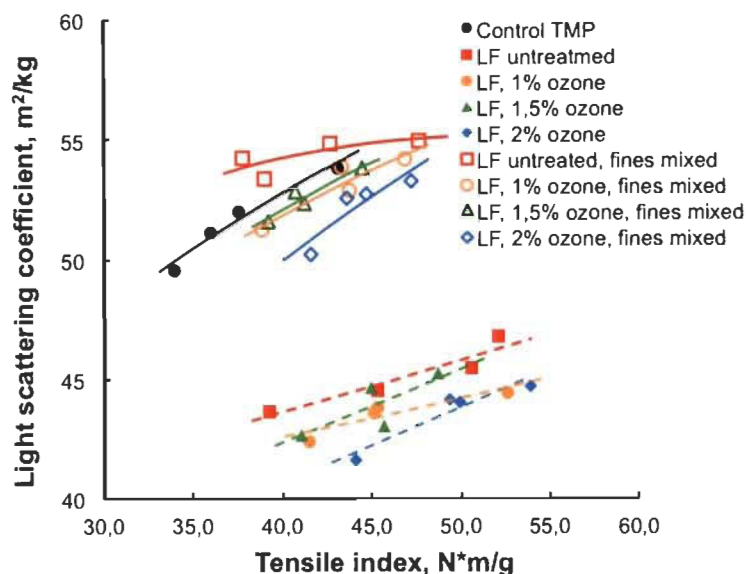


Figure 5.7 Correlation between light scattering coefficient and tensile index

A decrease in handsheet brightness can be observed with a slight increase in paper opacity when inter-stage ozone treatment is applied under different ozone charge levels, as seen in Figure 5.8. The highest brightness drop is observed when 1% ozone is applied, and the brightness loss is about 5 units compared with long fibre refining without ozone treatment. When increasing ozone charge is applied, brightness does not vary significantly, with a difference within 1 unit. An improvement of brightness is observed by recombining the secondary pulp with primary short fibres and fines. Handsheet opacity is also enhanced; an increase of 2 units can be gained for each level of ozone charge when the pulp freeness is 100 mL. Among different ozone charges, a small increase of opacity is observed with the augmentation of ozone charge. This may be due to the contribution of paper density, as with higher density, higher opacity can be obtained [95].

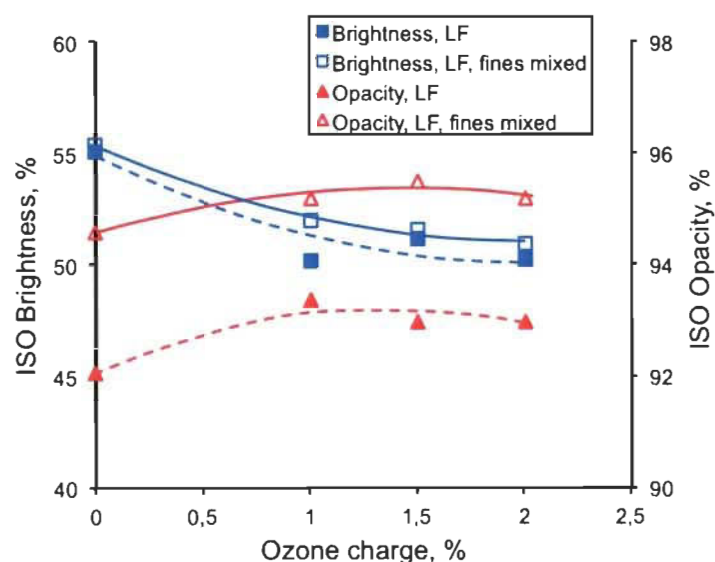


Figure 5.8 Effects of ozone at different charge on handsheet brightness and opacity with pulp freeness at 100 mL

Conclusions

1. The effect of selective refining of the primary long-fibre fraction combined with an inter-stage ozone treatment on energy consumption and pulp qualities has been studied. Secondary pulp was recombined with the primary short-fibre fraction to form the initial pulp for comparison with a traditional TMP process. Selective refining shows a huge advantage with respect to refining energy; about 15% total refining energy could be saved when obtaining a pulp of 100 mL freeness, compared with the control TMP trial. Additionally, with 1.5% ozone applied, another 13.8% energy savings can be attained.
2. Selective refining does not greatly change the physical properties of the handsheet, and an increase of the light scattering coefficient can be observed.
3. Ozone treatment with primary long fibres can modify the secondary pulp properties compared with selective refining only. However, this improvement could disappear when secondary pulp is recombined with primary short fibres. This is primarily because of the poor bonding ability of the primary fines.

4. The same phenomenon does not exist for the optical properties. Recombining long fibres and fines results in an augmentation of the handsheet brightness, opacity, and light scattering coefficient.

Acknowledgments

Thanks for the financial support from NSERC and all the partners of this project: Hydro Québec, Air Liquide, and Kruger. Special thanks to the technical assistance of Alain Marchand and Daniel Bégin in this research.

**Fibre performance of mechanical pulp after selective refining combined with
interstage ozone treatment**

Yu Sun and Robert Lanouette, Lignocellulosic Material Research Centre, UQTR, C.P.
500, Trois-Rivières, G9A 5H7

Éric Pelletier, Kruger inc.

Jean-Noël Cloutier, Hydro-Québec

Michel Epiney, Air Liquide Canada inc.

Abstract: A series of pilot experiments are carried out to optimize the ozone reaction with long fibres before selective refining. Different charges of ozone have been selected as 1%, 1,5%, 2%. The primary TMP used in this research was made from mixed chips of spruce and fir from Kruger mill located in Trois-Rivières, Québec. An Ozonia OZAT unit was used to produce the ozone from oxygen in order to produce a gas mixture containing 10% by weight of ozone. This study is focused on evaluating the development of fibre characteristics including fibre distribution, fibre length and coarseness, content of carboxylate groups and fines properties. Results show that ozone treatment has a negative influence on the fibre length; with the increase of ozone charge, a small decrease of fibre length could be observed. However, selective refining could protect the fibre length even with ozone treatment compared with the control TMP. Large amount of carboxylic acid are formed with ozone treatment on the fibres and this could enhance the bonding ability between the fibres. Ozone decreases the fibre coarseness but they are no clear-cut differences between the amounts of the decreases at different ozone charges. The fines quality has a huge improvement with the fines content remains at the similar level after ozone treatment and selective refining.

Keywords: selective refining, ozone inter-treatment, TMP, long fibres

INTRODUCTION

Continuous development has brought major gains to the mechanical pulp industry regarding reduction of energy consumption and quality improvement. However, a more energy efficient pulping producing better quality pulp and paper is always the two major focuses in order to maintain competitiveness despite the continuous increase of manufacturing costs including fibrous materials and energy. Long fibre selective refining was introduced into mechanical pulp manufacturing with the aim of reducing energy consumption [97, 98]. The refined pulp can be divided into three parts: long (>R48) and short fibres (R100+R200), and fines (P200). In mechanical pulp, long fibres have a thicker fibre wall and lower specific fibre surface compared with short fibres [99]. Law [89, 100] indicated that because of high lignin content and high rigidity of long fibres, the long fibre fraction of TMP has a relative lower inter-fibre ability. Thus, it is very interesting to develop the bonding abilities of long fibres and at the same time increase their flexibility. It has also been indicated [89] that it is difficult to enhance fibre bonding only by selective refining of long fibre without chemical modification. Therefore, a chemical treatment is demanded to modify the long fibre prior to the secondary refining.

One of the main reasons for low inter-fibre bonding of mechanical pulp is the high lignin content, but, that lignin must be retained to maintain high yield and high bulk property [90]. Applying a chemical agent to modify the lignin-rich material on the fibre surface is a choice to improve the bonding ability of mechanical pulp fibres and at the same time not lose the high yield. Ozone is known to be a powerful oxidizing agent who has been already used in the industrial pulp bleaching [20, 64, 91]. Ozone is found to have positive effect on both energy saving [1, 2] and on the enhancement of pulp qualities [26].

In the previous study, it has been found that the presence of sodium hydroxide takes an important place in the ozone treatment of mechanical pulp. Ozone has a good performance when the reaction pH is between 5,4 – 6,15, and the reaction is carried out with whole primary pulp. It has been learned that short fibres and fines have much larger specific surface and more contact with chemical component comparing to long fibres

[92]. In this study, a two-stage fractionation process using a screen basket with very small apertures is employed to separate the primary pulp into two fractions. This fractionation process is based on fibre length, and it has been proved to be an efficient way to separate primary pulp by our research group [85, 101]. In order to compare with the previous study of ozone performance in mechanical pulp, only long fibres of primary pulp are treated with ozone before going further to the secondary refining. Then the primary short fibre fraction is recombined with the secondary pulp in order to evaluate the feasibility of selective refining with or without chemical treatment.

EXPERIMENTAL

Materials

The pulp used for ozone treatment was a primary TMP made from mixed chips of spruce and fir from Kruger mill located in Trois-Rivières, Québec. This primary pulp has had a freeness of 565 mL with specific energy consumption about 6.5 MJ/kg estimated.

Fractionation

The primary TMP is fractionated into two fractions: long fibre fraction (>R48) and short fibre fraction (P100), before ozone treatment. This fraction process is proven to be efficient by several studies of our research group [85, 102]. This process is based on fibre length, with using a 0,25 mm smooth hole basket. In this two-stage fractionation process, 13,7% short fibre of the total pulp is extracted in the first stage and another 6,2% is separated during the second stage.

Ozone treatment

An Ozonia OZAT unit was used to produce the ozone from oxygen in order to produce a gas mixture containing 10% by weight of ozone. The primary long fibre fraction was treated with different charge of ozone, and ozone charge was set to respectively 1%, 1,5%, 2% of dry pulp basis. Before injecting ozone gas into the reactor, sodium hydroxide solution was added to adjust the reaction pH number. After treatment with

ozone, pulp pH is about 5 for each trial containing ozone inter-treatment. For each trial, pulp quantity is about 20 kg and the consistence is 30%.

Refining

The pulps (20kg, 30% consistency) were diluted with water after ozone treatment to obtain 20% consistency prior to the second refining stage. The second stage refining was carried out at the Lignocellulosic Material Research Centre, using Metso CD 300 pilot refiner under atmospheric condition. The refiner plate gap was adjusted during a single-pass refining process in order to get different freeness levels of the pulps. At the end of the secondary refining, the pulps could reach a temperature of 90-95 °C.

Pulp and handsheets properties

Pulp properties were evaluated on 60 g/m² handsheets prepared with a British sheet-mould former according to PAPTAC method C.4. Handsheets physical properties were measured according to PAPTAC methods D.34, D.9 and D.8. The optical instrument Color Touch PC (Technidyne Corp., USA) was used to measure the optical properties of the handsheets. The brightness and opacity were determined using PAPTAC methods E.1 and E.2. The light scattering coefficient and the light absorption coefficient were measured using TAPPI method T1214. Fibre Quality Analyzer (OpTest Equipment, Canada) was used to test the mean fibre length and fibre coarseness. The carboxylic group content was determined by the Metrohm (Brinkmann) titrator and conductivity meter (Thermo Orion, model 150), using a conductometric technique[73]. Scott internal bond strength was measured according to TAPPI T833. Zero-span tensile strength was measured according to PAPTAC standard D.27U (Pulmac Zero-span Method).

Results and Discussion

Physical and optical properties of handsheets

Mechanical pulping technology is a high-energy consumption process that limits its further development. The effect on energy consumption of selective refining with or without ozone treatment has been shown in Tableau 5.1, as well as the physical and

optical properties of handsheet. In this study, selective refining without ozone treatment shows a considerable energy saving to gain the pulps of same freeness. Furthermore, another portion of energy reduction could be gained by adding an inter-stage ozone treatment. For handsheet physical properties, slight increase of tensile strength could be found with ozone reaction especially when ozone charge is 1,5%, and a small decrease of tear strength could also been seen. Selective refining has no obvious influence on paper physical properties, while it can lead an improvement of handsheet opacity and light scattering index.

Tableau 5.1 Physical and optical handsheet properties made from recombined pulps after selective refining with or without ozone treatment

Properties	Control TMP	SF*	SF*, 1% ozone	SF*, 1,5% ozone	SF*, 2% ozone
Freeness, mL	82	83	87	86	78
Specific energy, MJ/kg	14,8	12,2	11,4	11,5	11,2
Tensile index, N*m ² /g	43,1	42,7	43,4	44,5	43,6
Tear index, mN*m ² /g	8,0	8,1	7,9	7,8	7,6
Brightness, %ISO	55,1	54,8	52,1	51,4	50,6
Light Scattering Coeff., m ² /kg	53,8	54,9	53,9	53,8	52,6
Opacity, %	94,9	95,1	95,6	95,8	95,8

*SF = Selective refining of long fibres fraction

Fibre distribution

Figure 5.9 shows the fibre length distribution of long fibres after secondary refining for both with and without ozone treatment compared with a TMP control trial as a function of freeness. The fibre length distribution of secondary fibres varies when long fibres of primary pulp are treated with different charges of ozone. With 1% and 1,5% ozone applied, the secondary pulps contain much more R14+R28 fractions compared with long fibre fraction not treated with ozone. This could be explained by ozone, which reacts

mainly with the lignin at the fibre surface to form more carboxylic acid groups [26, 65, 93], and that can make the fibres more flexible and swelled; more fibre development occurs during secondary refining.

A special view is that when 1,5% ozone is charged, R14 fraction of secondary fibres remain unchanged with the decrease of freeness. This indicates that at this level of ozone treatment, long fibres have been more developed during refining with less collapsing and cutting. To support this point, a better inter fibre bonding strength has been observed under this ozone treatment condition, and the fibre bonding strength will be discussed later in this paper. However, with an ozone charge of 2%, the R14 fraction of secondary pulp decrease to a lower level and R28 remains at the similar level as other ozone charges. It means that with 2% ozone the intrinsic fibre strength becomes to be disturbed from the chemical attack. However, ozone has no significant effect on the generation of short fibres. With the short fibre fraction of primary pulp recombined with the secondary pulp, short fibre proportion would be slightly higher compared with control TMP trial. For the recombined pulp, R14+R28 fractions of trials with ozone treatment are still much higher than that of the control TMP.

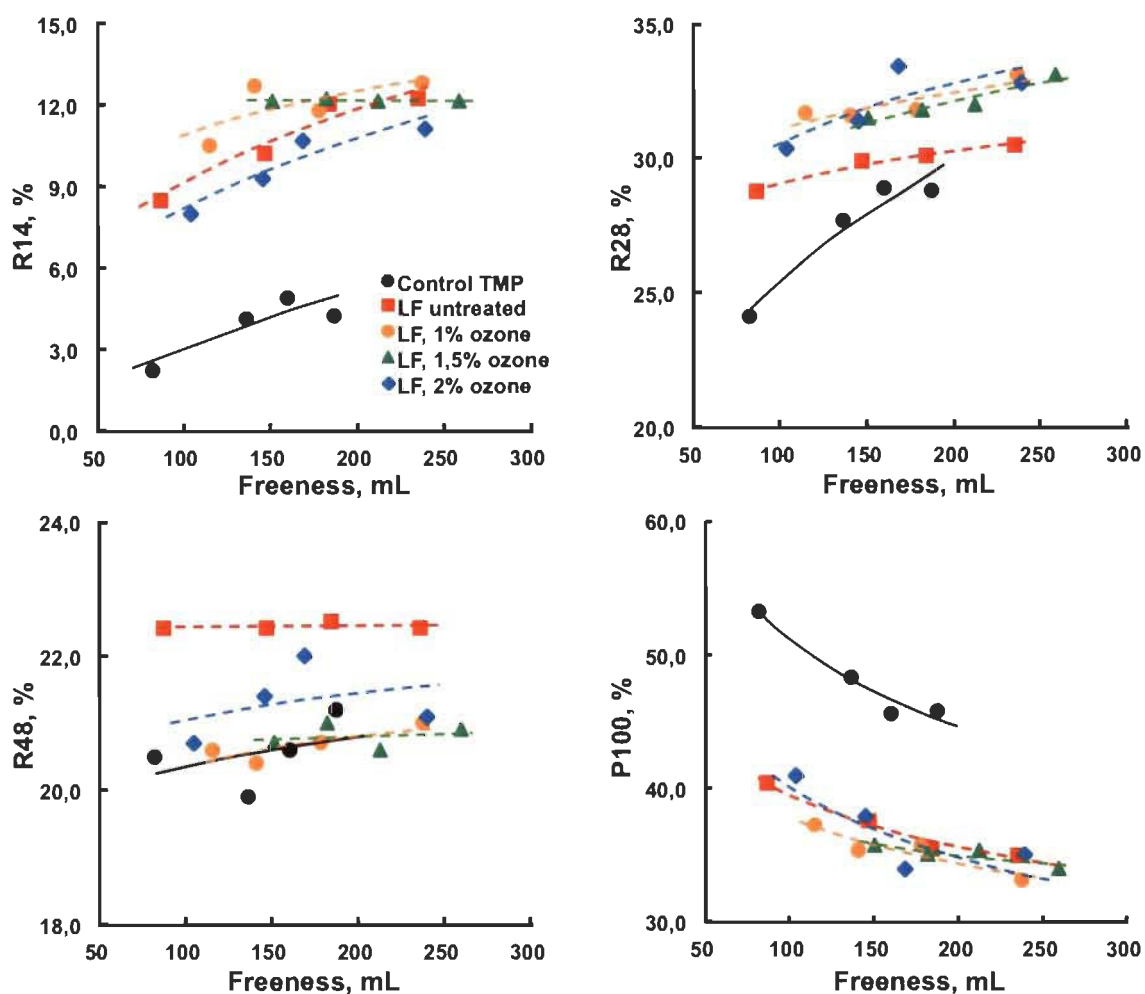


Figure 5.9 Fibre length distribution of secondary pulps

Fibre performance

Compared with chemical pulps, the strength properties of mechanical pulps are weaker. And one of the main reasons is that the short average fibre length of mechanical pulp [40]. Chemical post or interstage treatment is not supposed to increase the average fibre length of mechanical pulp. Thus the aim of ozone inter-stage treatment on primary long fibre fraction is to increase the chemical bonding ability of fibres and to improve fibre flexibility, meanwhile no to decrease the fibre length. As it can be seen in Figure 5.10, recombined secondary pulp with selective refining can have relative higher average fibre length compared with whole refining under same pulp freeness. And when 1-1,5% of ozone is applied on long fibre fraction before selective refining, lower average fibre

length of secondary pulp is gained compared with selective refining only. However, this decrease is not obvious after remixing the primary short fibre fraction into the secondary pulp. This small decrease of fibre length after ozone treatment can be used to explain the slight decrease of handsheet tear strength that has been shown above.

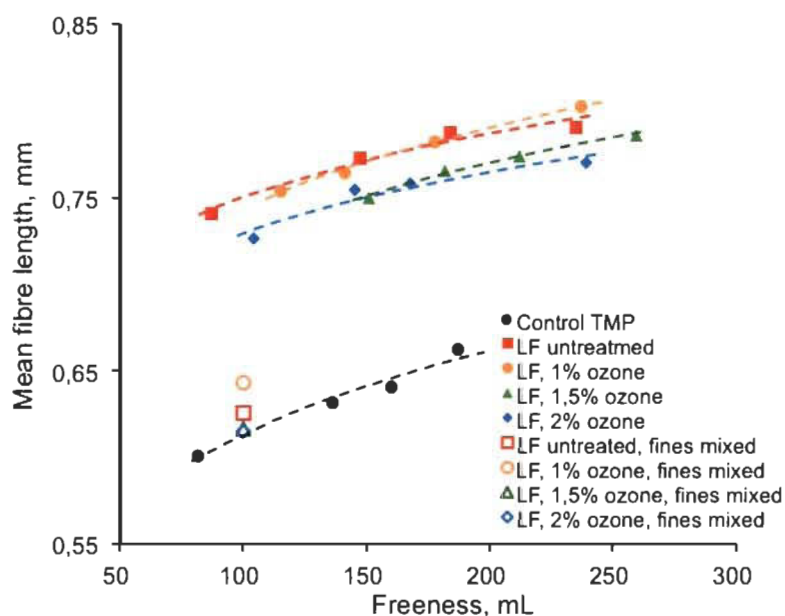


Figure 5.10 Mean fibre length influenced by selective refining and inter ozone treatment

Fibre coarseness is an important indicator of fibre quality, which can greatly influence the paper structure [69] and is also highly related to tear strength [103]. Fibre coarseness is defined as weight per fibre length [104], so it depends on fibre diameter and cell wall thickness. High coarseness index indicates relative stiffer fibres with a thick fibre wall, and thin walled fibres with low fibre coarseness give flexible fibres and can form a denser sheet. As it can be seen in Figure 5.11, both selective refining and ozone inter-treatment on long fibre fraction can decrease the R28 and R48 fibre coarseness of secondary pulp compared with the control TMP. For R28 fraction, ozone treated fibres have obvious lower coarseness value compared with selective refining only. However, with ozone treatment, the decrease rate of coarseness R28 as a function of freeness is much lower than whole refining or selective refining only. The sharp decrease of R28 fraction coarseness for non-ozonised pulps is mainly because during secondary refining more peeled off action has carried out on these fibres instead of being cut. Not too much

difference of coarseness in R48 fraction could be observed among selective refining trials with or without ozone. The lower coarseness value given by ozonisation can be explained by the modification of fibre surface that makes the fibres more flexible, compressible and more fibre peeling-off occurs during secondary refining.

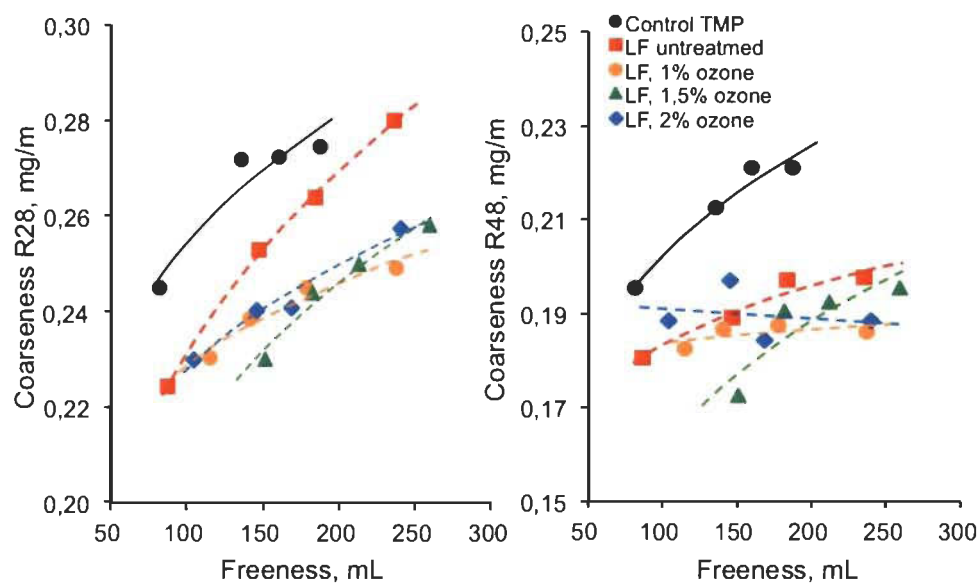


Figure 5.11 Effects of selective refining and ozone treatment on fibre coarseness

In this study, different charges of ozone have been applied on primary long fibres before secondary refining. The effects of ozone charge on carboxylic acid groups' generation and Scott bond strength have been shown in Figure 5.12, the four trials in this figure do not include remixing of the primary fines into the secondary pulps in order to evaluate effect of ozone on primary long fibres only. The increase of handsheet Scott bond strength in function of ozone charge is quite similar to the increase of carboxylic acid groups. Scott bond strength is an index to evaluate the inter-fibre bonding strength of handsheet. Therefore, it is evident that better inter-fibre bonding strength can be gained with the generation of acidic groups by ozone treatment. It is widely accepted that ozone reacts mainly with fibre wall components at the fibre surface and some carbonyl and carboxyl groups are generated by oxidation reaction [1, 17, 68]. The presence of acidic groups on the fibre surface can modify pulp-swelling ability and thus improve pulp strength properties [26, 69].

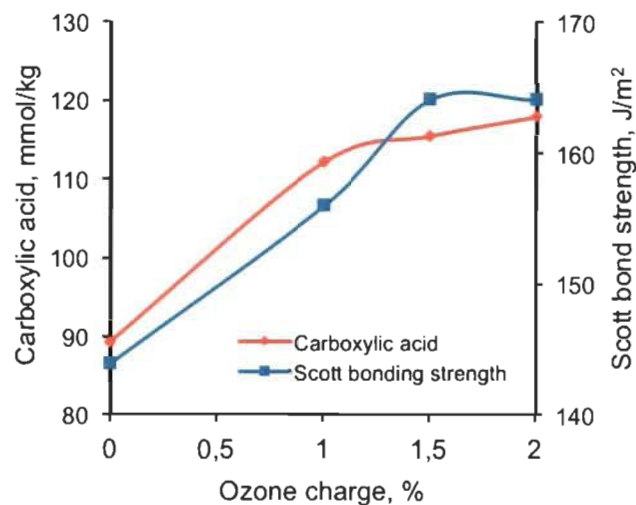


Figure 5.12 Effect of ozone charge on carboxylic acid groups generation and Scott bond strength

Zero-span tensile and tensile strength of R14+28 fraction of secondary pulp have been evaluated to study effect of selective refining and ozone treatment on the performance of long fibres. Zero-span tensile correlates well with tear strength that is affected more by fibre strength [105]. As it can be seen in Figure 5.13, selective refining without ozone treatment can gain much higher tensile strength of R14+28 fraction without loss of zero-span tensile compared with the control TMP. This means selective refining of primary long fibre fraction could improve the energy absorption ability of long fibres in order to better developing during secondary refining process without disturbing the intrinsic fibre force. Another interesting observation is that ozone interstage treatment can improve both tensile and zero-span tensile strength of R14+28 secondary fibre fraction compared with either whole refining or selective refining only. It is widely accepted that ozone treatment can increase tensile strength by improving inter-fibre bonding and fibre swell ability. The increase of zero-span tensile of R14+28 by ozone reaction is probably also due to the improvement of inter-fibre bonding, as slight increase of zero-span could be gained with the decrease of pulp freeness [104]. The result of this zero-span could also prove that ozone reaction mainly reacts at the fibre surface and does not penetrate deeply into the fibres. However, as discussed above no increase of tear index has been found with ozone reaction, and this is not in accordance with the increase of zero-span tensile of R14+28 pulp fraction. This could possibly explained by the viewpoint that fines fraction has a significant relationship with paper tear [86, 105]. The negative effect on

zero-span by short-fibre fraction could be observed in Figure 5.14. Significant decrease of zero-span could be found when secondary pulp is recombined with primary short fibre fraction for selective refining trial with or without ozone treatment.

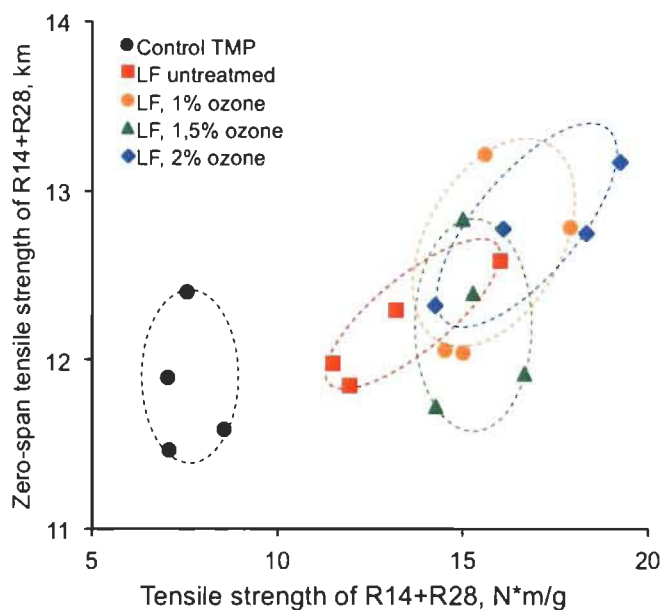


Figure 5.13 Correlation between Zero-span tensile strength and tensile strength of R14+R28 fraction

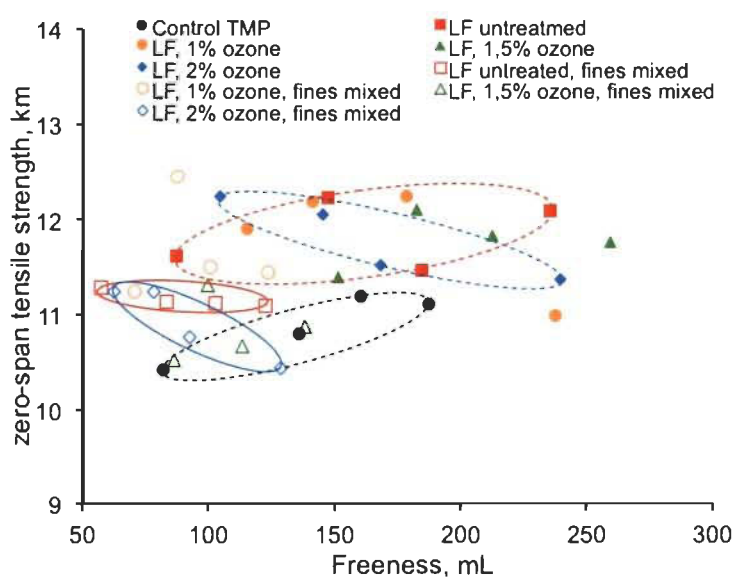


Figure 5.14 Zero-span tensile strength as a function of freeness

The fines fraction takes an important place in mechanical pulp, both because of their quantity and characteristics. In general, mechanical pulp fines can influence handsheets' strength and optical properties, like light scattering index. The most important negative effect is that a decrease in tear strength could be found when fines content reach a certain level [106]. Karnis has presented a model of fibre development in mechanical pulp, in which, fibre development proceeds by delamination and eventually peeling off of the P and S₁ layers and exposing the S₂ layer [107]. Based on this model, it can be assumed that the peeling-off of the fibre wall occurs from the outside towards the secondary wall, from the lignin-rich region to the mostly cellulosic secondary wall. Thus the fines generated from middle lamella and primary fibre wall are more flake-like fines containing more lignin, while higher carbohydrate-rich fibrillar fines are generated from S₂ layer of the fibres.

In this study, the value of sedimentation volume of fines is used to study the fines' generation and quality. As it is shown in Figure 5.15, selective refining only without remixed with the primary fines holds a much higher sedimentation value compared with the control TMP. This is because that most of flake-like fines have been generated during primary refining and has been taken out by fractionation and high proportion of fibrillar particles generated during secondary refining. However, when the secondary pulp is remixed with primary fines, sedimentation value of fines of selective refining trial gets even lower level of whole refining. With 1,5% to 2% ozone applied on long primary fibres, more fibrillar are generated during secondary refining, which could contribute to form bonds between fibres compared with selective refining only. This could explain the small reduction of light scattering in ozone treatment trials.

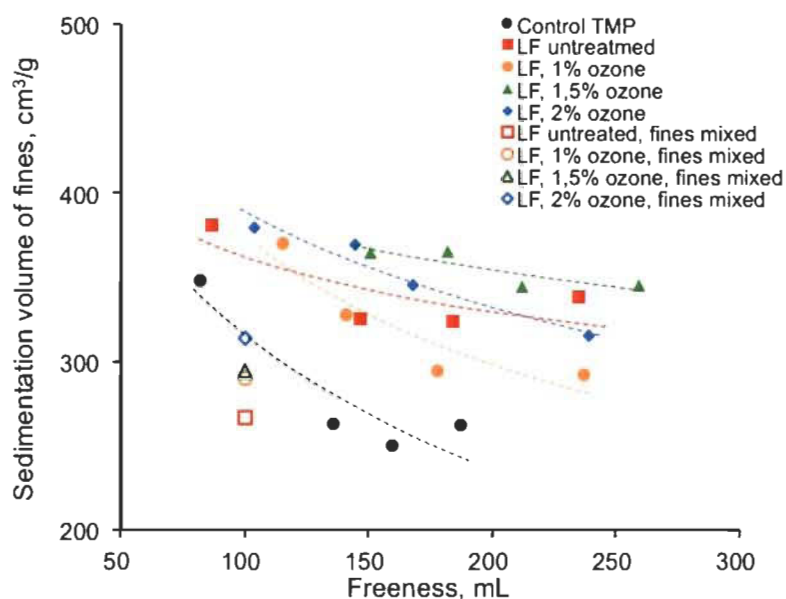


Figure 5.15 Correlation between sedimentation volume of fines and pulp freeness

Morphology of fibre surface

In this study, selective refining and ozone inter-stage treatment were carried out after first refining stage. Therefore, it can be assumed that the defibrization or fibre separation actions during first refining stage are consistent for each trial, and difference is mainly from fibre development during the further refining process. The morphology of fibre surface with or without selective refining and ozone treatment is shown in Figure 5.16. Some non-fibrillar and flake-like materials could be observed on the control TMP fibre surface, and the fibres are smooth without too much inter-fibre connecting. These non-fibrillar materials are mainly from the middle lamella region that contains highly in lignin [87, 90]. Compared with control TMP fibres, much more peeling-off along the fibre axis direction is happened on selective refining fibres and large area of S2 layer is exposed which is parallel micro fibril structure, shown in Figure 5.16-SF(a). In Figure 5.16-SF2%O₃(a), the flake-like materials could also be seen on the fibre surface and both S1 layer and S2 layer could be observed on one fibre, as they are easy to be identified, crossed-fibril structure in the primary wall and parallel micro fibril structure in the secondary wall [88]. This could indicate that the reaction of ozone on the fibre

surface is quick but not uniform. Under ozone treatment, some fibre rupture and splitting could be observed compared with selective refining only.

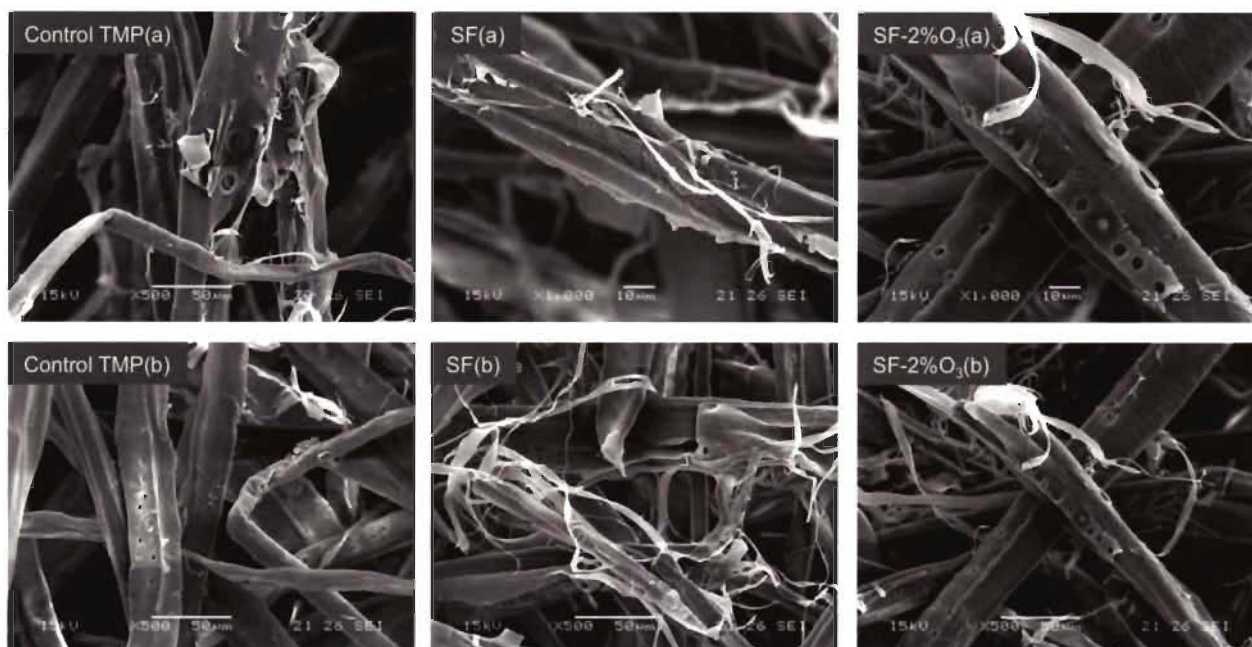


Figure 5.16 SEM images of fibres after secondary refining with or without selective refining and ozone inter-stage treatment, fibres are from R28 fraction collected by BMN

Conclusions

In this study, selective refining of primary long fibre fraction shows a significant advantage in reducing energy consumption, and another portion of energy reduction could also be gained when ozone inter-treatment is combined. Higher mean fibre length could be gained by selective refining which is an essential factor for pulp strength properties. For ozone treatment, obvious higher carboxylic acid groups' generation is the main reason of better pulp strength, as the increase of Scott bond strength is highly related with the generation of carboxylic acid groups. The morphology of fibre surface has also been studied, much more peeling-off of fibres and more inter-fibre bonding are observed by selective refining with or without ozone treated compared with the control TMP.

Chapitre 6 - Conclusions

Dans cette recherche, l'utilisation du traitement à l'ozone dans une mise en pâte thermomécanique en deux stages de raffinage a été étudiée. La réaction de l'ozone avec les pâtes primaires a été optimisée en termes de température, de niveau de pH et de la charge d'ozone. De plus, le traitement interstade à l'ozone a été combiné avec un raffinage sélectif de la fraction de fibres longues. Un processus de fractionnement à l'aide d'un tamis a été ajouté afin de séparer la pâte primaire en deux fractions, soit une fraction de fibres longues et une fraction de fibres courtes. Ce processus de fractionnement est basé sur la longueur des fibres en utilisant un panier avec de petites ouvertures, rondes et sans profil, de 0,25 mm. L'analyse de cette série d'essais a touché différents aspects, comme la consommation d'énergie spécifique de raffinage, les propriétés physiques et optiques des pâtes et des feuilles, la capacité des liaisons entre les fibres, la performance des fibres ainsi que le développement de la surface des fibres.

Les résultats des essais préliminaires montrent qu'un traitement interstade à l'ozone dans la mise en pâte thermomécanique induit une économie d'énergie de raffinage intéressante, surtout quand ce traitement est réalisé à une température élevée avec une petite addition d'hydroxyde de sodium. Dans cette partie de la recherche, la meilleure condition de traitement à l'ozone est de 2% d'ozone appliqué à 85°C avec une addition d'hydroxyde de sodium de 0,5%. Sous cette condition de traitement, le traitement à l'ozone n'a pas un effet significatif sur la longueur moyenne des fibres, mais un effet négatif sur leur masse linéique. Les résultats montrent que les fibres ozonisées sont plus flexibles et compressibles ce qui facilite la délamination des fibres plutôt que leur raccourcissement lors du raffinage subséquent. En raison de la réduction de la masse linéique des fibres, une densité de feuille plus élevée a été obtenue. La densité de feuille élevée contribue à l'augmentation de la résistance à la rupture, ce qui est en concordance avec les résultats de cette recherche. Cependant, une réduction de l'indice de déchirure a été obtenue par le traitement à l'ozone. Il indique que la force intrinsèque des fibres a été perturbée par la réaction de l'ozone. En effet l'indice de déchirure est normalement associé à la longueur des fibres et à leur capacité de liaison. Dans ce cas, la longueur des

fibres est maintenue et la capacité de liaison est accrue, tel que suivi par l'indice de rupture. Il est donc probable que la force de la fibre elle-même soit la cause de cette baisse de déchirure. Le traitement à l'ozone montre un effet négatif sur la blancheur des feuilles sans avoir trop d'effet sur l'opacité.

À partir de la série d'essais d'optimisation, la présence d'hydroxyde de sodium prend une place très importante dans l'application du traitement à l'ozone dans la mise en pâte mécanique. Les résultats montrent que l'augmentation de la résistance à la rupture est fortement liée à la génération de groupements d'acides carboxyliques. La condition optimale de pH pour le traitement interstade à l'ozone lors de la mise en pâte mécanique est de 4,5 à 5,5. Sous cette condition, le traitement à l'ozone provoque une augmentation de l'indice de rupture avec une légère réduction de la résistance à la déchirure. Plus de fines ont été générées après traitement par l'ozone comparé avec une PTM normale, ce qui a contribué à l'augmentation de l'opacité de la feuille. Avec différentes charges d'ozone, la meilleure économie d'énergie a été obtenue lorsque 2% d'ozone ont été appliqués. Sous ces conditions du traitement, une amélioration du Scott bond a été obtenue, ce qui démontre que le traitement à l'ozone modifie la capacité de liaison entre les fibres de pâte mécanique. Après traitement par l'ozone, les fines générées durant le raffinage secondaire proviennent plus de la lamelle mitoyenne et de la paroi primaire. La surface des fibres suite au traitement à l'ozone et celui à l'oxygène a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les fibres traitées sont beaucoup plus développées au cours du raffinage secondaire et plus de liaisons entre les fibres peuvent être remarquées comparativement aux fibres de PTM normale. Après un traitement à l'ozone ou à l'oxygène, les fibres sont développées par délamination sans être trop coupées.

Dans la dernière série d'essais, le traitement à l'ozone a été combiné avec un raffinage sélectif sur la fraction de fibres longues. Les résultats montrent qu'une économie d'énergie intéressante est provoquée par le raffinage sélectif comparé à une PTM standard. Il est conclu que l'efficacité d'absorption d'énergie est plus haute avec le raffinage sélectif. Les fibres sont plus développées avec le raffinage sélectif avec ou sans le traitement à l'ozone, ce qui est démontré par l'augmentation de l'indice de rupture de

la feuille fabriquée avec les pâtes secondaires de R14+R28. De plus, quand un raffinage sélectif est combiné avec le traitement à l'ozone, une économie additionnelle d'énergie est constatée. Le traitement à l'ozone sur les fibres longues de pâte primaire modifie les propriétés de la pâte secondaire par rapport à l'effet du raffinage sélectif seulement. Cette amélioration disparaît quand les pâtes secondaires sont recombinaées avec les fibres courtes primaires. La raison principale est la faible capacité de liaison des fibres courtes primaires. Une longueur de fibre plus élevée est obtenue par le raffinage sélectif, ce qui est un facteur essentiel pour la résistance des pâtes. La morphologie de la surface des fibres a été aussi évaluée. Lorsque le traitement à l'ozone est combiné avec un raffinage sélectif, un plus grand nombre de ruptures de la paroi de la fibre et coupures des fibres sont être observés comparé avec le raffinage sélectif seulement.

Bibliographie

1. Lecourt, M., et al., « Saving energy by application of ozone in the thermomechanical pulping process », IMPC, Minneapolis, MN, United Statesl, p.494-507 (2007)
2. Petit-Conil, M., « Use of ozone in mechanical pulping processes », ATIP 57: 17-26 (2003)
3. Soteland, N. and V. Loras, « Effect of ozone on mechanical pulps », Norsk Skogindustri, 28(6): 165-169 (1974)
4. Hostachy, J.-C., « Use of ozone in chemical and high yield pulping processes - Latest innovations maximizing efficiency and environmental performance », 64th Appita Annual Conference, Melbourne, VIC, Australial, p.349-354 (2010)
5. Rubin, M.B., « The History of Ozone. The Schönbein Period, 1839–1868 », Bull. Hist. Chem., 26(1): 40-50 (2001)
6. Koike, K., et al., « Explosion properties of highly concentrated ozone gas », Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 18(4-6): 465-468 (2005)
7. Roth, J.A. and D.E. Sullivan, « Solubility of ozone in water », Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 20(2): 137-140 (1981)
8. Zenjiro Osawa, W.A.E., Kyosti V. Sarkanen, « The action of gaseous reagents on cellulosic materials 2. Pulping of wood with ozone », TAPPI Journal, 46(2): 84-88 (1963)
9. Chirat, c., « Ozone effect on carbohydrates and lignin of chemical pulps. Application to bleaching process », PhD Thesis, E.F.P, (1994)
10. Chirat, C., et al., « Effect of Ozone on Cellulose and Pulp », CTAPI 7th Int. Symp. Wood Pulping Chem. Proc., Beijingl, p.368-378 (1993)
11. Zenjiro Osawa, C.S., « The action of gaseous reagents on cellulosic materials 1. Ozonization and reduction of unbleached kraft pulp », TAPPI Journal, 46(No.2) (1963)
12. Reyier, S., « Bonding ability distribution of fibers in mechanical pulp furnishes », Mid Sweden University, 12 (2008)
13. Vesterlind, E.-L., Höglund, H., « Chemi-mechanical pulp made from birch at high temperature », SPCI, Stockholm, Swedenl, (2005)
14. Ilvessalo-Pfäffli, M.-S., ed. « Fiber Atlas, Identification of Papermaking fibers ». Springer Series in Wood Science, ed. T.E. TIMELL. 1995, Berlin. 400.

15. Reyier, S., « Fractionation of mechanical fibers with respect to bonding, Masters thesis, Royal Institute of technology, (2006)
16. Petit-Conil, M., « Principes de préparation des pâtes CTMP de bois résineux et feuillus », Thèse de l'Institut National Polytechniques de Grenoble, 381 (1995)
17. Kibblewhite, R.P., D. Brookes, and R.W. Allison, « Effect of ozone on fiber characteristics of thermomechanical pulps », TAPPI Journal, 63(4): 133-136 (1980)
18. Erkki Saharinen, I.N., « Improving internal bonding strength and bulk for folding boxboard middle layer by ozone treatment », IMPC, Helsinki, Finland, p.119-124 (2001)
19. Soteland, N. and K. Kringstad, « Effect of ozone on some properties of high-yield pulps », Norsk Skogindustri, 22(2): 46-52 (1968)
20. Long, P.X., J.S. Hsieh, and A.A. Baosman, « Kinetic Study of Ozone Treatment on Mechanical Pulp », Proceedings of the 2000 TAPPI Pulping/Process and Product Quality Process, Nov 5 - 8 2000, Boston, MA, United States, p.977-984 (2000)
21. Secrist, R.B. and R.P. Singh, « Kraft Pulp Bleaching. II. studies on Ozonation of Chemical Pulps », TAPPI Journal, 54(4): 581 (1971)
22. Hosokawa, J., et al., « Ozone Post-Treatment of Mechanical Pulp », Japan Tappi Journal, 34(2): 243-248 (1980)
23. Kubo, T., et al., « Effect of Ozone Treatment on TMP Produced at Various Defibrating Temperatures », Japan Tappi Journal, 35(6): 515-523 (1981)
24. Koljonen, K., et al., « Surface chemistry and morphology of different mechanical pulps determined by ESCA and AFM », Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 228(1-3): 143-158 (2003)
25. Carlsson, C.M.C., et al., « Improved Wettability of CTMP by Oxygen-Plasma Treatment », Nordic Pulp & Paper Research Journal, 9(2): 72-75, 83 (1994)
26. Katz, S. and A.M. Scallan, « Ozone and caustic soda treatments of mechanical pulp », TAPPI Journal, 66(1): 85-87 (1983)
27. Soteland, N., « Effect of ozone on mechanical pulps », Can. Wood Chem. Symp., Mont Gabriel, Qué., p.13-20 (1976)
28. Petit-Conil, M., C. de Choudens, and T. Espilit, « Ozone in the Production of Softwood and Hardwood High-Yield Pulps to Save Energy and Improve Quality », Nordic Pulp & Paper Research Journal, 13(1): 16-22 (1998)

29. Allison, R.W., « Effect of Ozone on High-Temperature Thermomechanical Pulp », *Appita Journal*, 32(4): 279-284 (1979)
30. Kojima, Y., K. Miura, and T. Kayama, « Oxidative Degradation Of Softwood Lignin Model Compounds With Ozone », 35(1): 165-184 (1978)
31. Kojima, Y. and S.L. Yoon, « Distribution of Lignin in the Cell Wall of Ozonized CTMP Fibers », *Appita 6th Int. Symp. on Wood & Pulping Chem. Proc.*, United States, p.109-115 (1991)
32. Robert, D.R., Szadeczki, M., Lachenal, D., « Chemical characteristics of lignins extracted from softwood TMP after O₃ and ClO₂ treatment », 215th national ACS meeting, Lignin: historical biological and materials perspectives, Dallas, Texas, USA, p.520-531 (1999)
33. Hodgson, K.T. and J.C. Berg, « Dynamic Wettability Properties of Single Wood Pulp Fibers and Their Relationship to Absorbency », *Wood and Fiber Science*, 20(1): 3-17 (1988)
34. L.Farrell, R., K. Hata, and M.B. Wall, « Solving pitch problems in pulp and paper process by the use of enzymes or fungi », *Advances in Biochemical Engineering/ Biotechnology*, 57: 197-212 (1997)
35. Sinkey, J.D. and M.T. Charters, « Chemical Pretreatment for Thermomechanical Pulp », in *EUCEPA Intern. Mech. Pulping Conf. (Helsinki) Proc. Vol. IV*, Paper No. 38: United States. p. 17 (1977)
36. Marton, R., et al., « Hardwood TMP and RMP (Refiner Mechanical Pulp) Modifications », *TAPPI Journal*, 62(1): 49-53 (1979)
37. Wegner, T.H., « Improve Strength in High-Yield Pulps through Chemical Treatment », *TAPPI Journal*, 65(8): 103-107 (1982)
38. Nelson, P.J., et al., « Effect of Mild Oxidative Treatments on Eucalyptus regnans Wood and on Derived CMP and CTMP », *TAPPI Journal*, 65(8): 84-87 (1982)
39. Ruffini, G., « Improvement of bonding in wood pulps by the presence of acidic groups », *Svensk Papperstidning*, 69(3): 72 (1966)
40. Lindholm, C.A., « Ozone treatment of mechanical pulps.(2). Influence on strength properties », *Paperi ja Puu*, 59(2): 47 (1977)
41. Lindholm, C.A., « Ozone treatment of mechanical pulp.(3). influence on optical properties », *Paperi ja Puu*, 59(2): 217-218, 221-224, 227-232 (1977)
42. Lindholm, C.M. and M. Gummerus, « Comparison of Alkaline Sulfite and Ozone Treatment of SGW, PGW and TMP Fibers », *Paperi ja Puu/Paper and Timber*, 65(8): 467-473 (1983)

43. Vasudevan, B., Panchapakesan, B., Gratzl, J.S., Holmbom, B, « The effect of ozone on strength development and brightness reversion characteristics of high yield pulps », Tappi Pulping Conference, Washington, D.C., p.517-523 (1987)
44. Fritzvold, B., « Ozone Treatment of Mechanical Pulp: Summary of a Broadly Planned Research Project », Norsk Skogindustri, 31(12): 311-316 (1977)
45. Heitner, C., D. Atack, and A. Karnis, « Sequential Peroxide-Ozone Treatment Of Refiner Mechanical Pulp Rejects », IPC Intern., United States, p.227-236 (1980)
46. Loras, V. and N. Soteland, « Mechanically defibred pulps: study of oxidative delignification », ATIP, 35(3): 76, 121-127 (1981)
47. Kojima, Y., S.L. Yoon, and T. Kayama, « Study of Production of CTMP from Hardwood. (3). Characterization of Pulps Produced by the CTMP-Ozone Process », Japan Tappi Journal, 42(10): 953-962 (1988)
48. Greenberg, C., « Energy and the Pulp and Paper Industry-How Will Electric Utility Deregulation Affect You? », TAPPI Journal, 81(3): 95-98, 112, 119, 124, 129 (1998)
49. Ege, D., L. Luc, and F. Ding, « Decreasing specific energy of thermomechanical pulps from reduction of raw materials variability », TAPPI Journal, 8(9): 23-29 (2009)
50. Cloutier, J.-N., M. Lecourt, and M. Petit-Conil, « Ozonisation of TMP-Part 1- Direct Ozone injection in the eye of the secondary Refiner », PACWEST, Kamloops, BC, June 10-13, (2009)
51. De Choudens, G., Lombardo, P., Monzie, P., « Pâtes thermomécaniques - Traitement à l'ozone », ATIP, 32(9): 350-359 (1978)
52. Soteland, N., « Interstage Ozone Treatment of Hardwood High-Yield Pulp », Paperi ja Puu, 64(11): 707-708, 710, 712-714 (1982)
53. Brecht, W., Kleem, K., « The mixture of structures in a mechanical pulp as a key to the knowledge of its technological properties », Pulp Paper Mag. Can., 54(1): 72-80 (1953)
54. Law, K.N., J.J. Garceau, and B.V. Kokta, « Characterization Of Mechanical Pulp By Thermal Methods », TAPPI, 58(5): 98-102 (1975)
55. Fellers, C., et al., « Paper-to-paper friction - paper structure and moisture », Nordic Pulp & Paper Research Journal, 13(3): 225-232 (1998)
56. Marton, R. and J.D. Robie, « Characterization of Mechanical Pulps by A Settling Technique », TAPPI Journal, 52(12): 2400-2406 (1969)

57. Sotland, N., « Effect of ozone on some properties of groundwoods of four species. I », *Norsk Skogindustri*, 25(3): 61-66 (1971)
58. Sotland, N., « Effect of ozone on some properties of thermomechanical pulps », *Norsk Skogindustri*, 27(10): 274-277 (1973)
59. Liebergott, N., « Sequential treatment of mechanical pulps at high consistency with hydrogen peroxide and ozone (the paprizon process): effect on pulp brightness and strength », *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 73(9): 70-73 (1972)
60. Sotland, N., « Effect of ozone on mechanical pulps », *Pulp and Paper Canada*, 78(7): 45-48 (1977)
61. McDonald, D., K. Miles, and R. Amiri, « The nature of the mechanical pulping process », *IMPC, Quebec City, Que., Canada*, p.1-8 (2003)
62. Ding, F., et al., « Wood chip fiber flow rate control and TMP refining energy saving », 2012 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference, Graz, Austria, p.437-442 (2012 of Conference)
63. Sundholm, J., « Mechanical pulping », in *Papermaking science and Technology*, G.T.P. Atlanta, Fapet Oy: HELSINKI, FINLAND. p. 427 (1999)
64. Germer, E., A. Metais, and J.-C. Hostachy, « Achievements in industrial ozone bleaching », *ATIP*, 65(2): 6-14 (2011)
65. Chang, X.F., J.A. Olson, and R.P. Beatson, « A comparison between the effects of ozone and alkaline peroxide treatments on TMP properties and subsequent low consistency refining », *BioResources*, 7(1): 99-111 (2012)
66. Arias, A., et al., « Kinetics of oxidation reactions between ozone, and lignin and cellulose », *Celulosa Y Papel*: 12-17 (1997)
67. Koljonen, K.J., « Effect of surface properties of fibres on some paper properties of mechanical and chemical pulp », *D.Sc.(Tech.)*, Teknillinen Korkeakoulu, Helsinki, Finland, 208 (2004)
68. Rothenberg, S., J. Shaw, and W.B. Durst, « Effect of chemical modification on properties of lignin-containing fibers », *Paperi ja Puu*, 63(4): 111-114, 117-119 (1981)
69. Zhang, Y., et al., « Determination of Charged Groups in Mechanical Pulp Fibers and Their Influence on Pulp Properties », *Journal of Wood, Chemistry and Technology*, 14(1): 83-102 (1994)
70. Niskanen, K.E., « Paper physics », in *Papermaking science and technology*, G.T.P. Atlanta. p. 89-90 (1998)

71. Mbachu, R.A.D., « Degradation of lignin by ozone », PhD Thesis, McGill University (Canada), (1979)
72. Ragnar, M., « On the importance of radical formation in ozone bleaching », PhD Thesis, Kungliga Tekniska Hogskolan (Sweden), 168 (2000)
73. Katz, S., R.P. Beatson, and A.M. Scallan, « Determination of Strong and Weak Acidic Groups in Sulfite Pulps », *Svenk Papperstidning*, 87(6): 48-53 (1984)
74. Luukko, K., « Fines Quantity and Quality in Controlling Pulp and Paper Quality », IMPC, Houston, p.67-75 (1999)
75. Sundberg, A., A.V. Pranovich, and B. Holmbom, « Chemical characterization of various types of mechanical pulp fines », *JPPS*, 29(5): 173-180 (2003)
76. Luukko, K. and H. Paulapuro, « Mechanical Pulp Fines: Effect of Particle Size and Shape », *Engineering & Papermakers: Forming Bonds for Better Papermaking Conference*, Nashville, TN, p.131-136 (1997)
77. Zha, Q., « Raffinage sélectif des fibres après fractionnement », PhD Thesis, Université du Québec à Trois-Rivières (Canada), 163 (2009)
78. Scallan, A.M. and J. Grignon, « Effect of cations on pulp and paper properties », *Svenk Papperstidning*, 82(2): 40-47 (1979)
79. Barzyk, D., « Topochemical and performance aspects of fiber oxidation », PhD Thesis, Institute of Paper Science and Technology, (1997)
80. Barzyk, D., D.H. Page, and A. Ragauskas, « Acidic group topochemistry and fibre-to-fibre specific bond strength », *JPPS*, 23(2): 59-61 (1997)
81. Ji, Y., « Kinetics and mechanism of oxygen delignification », The University of Maine, (2007)
82. Marlin, N., et al., « Study of the oxygen effect on mechanical pulp lignin using an improved lignin isolation method », *Holzforschung*, 59(2): 116-123 (2005)
83. Chia, J.T.S., « Oxygen-alkali delignification of mechanically pretreated wood », McGill University (Canada), 76 (2002)
84. Delisle, C., Lanouette, Robert., « Improvement of softwood thermomechanical pulp by addition of various chemical treatments : initial comparison », 98^e Congrès Annuel ATPPC, Montréal, Canada, p.993-1002 (2012)
85. Ferluc, A., « Raffinage optimal des pâtes thermomécanique par fractionnement », Ph.D. thesis, Université du Québec à Trois-Rivières (Canada), 328 (2008)

86. Vainio, A., « Interfibre bonding and fibre segment activation in paper-observations on the phenomena and their influence on paper strength », Doctoral Thesis, Helsinki University of Technology, Espoo, Finland, (2007)
87. Li, K., X. Tan, and D. Yan, « The middle lamella remainders on the surface of various mechanical pulp fibres », *Surface and interface analysis* , 38(10): 1328-1335 (2006)
88. Sjöström, E., « Wood chemistry: fundamentals and applications ». 1993: Academic Press.
89. Law, K.N., « An Autopsy of Refiner Mechanical Pulp », *Pulp and Paper Canada*, 106(1): 5-8 (2005)
90. Li, K., et al., « Surface characterization and surface modification of mechanical pulp fibers », *Pulp Paper Can*, 111(1): 28 (2010)
91. Cloutier J-N., L., R. and Epiney, M., « Ozonation of TMP – Part II – Interstage Treatment of Primary TMP in a Dedicated Reactor », *Pacwest Conference*, (2010)
92. Han, Y., K.-N. Law, and R. Lanouette, « Modification of jack pine TMP long fibers by alkaline peroxide—part 1. chemical characteristics of fibers and spent liquor », *BioResources*, 3(3): 870-880 (2008)
93. Zhang, X., et al., « Kinetics of carbohydrate degradation due to direct attack by ozone », *ISWPC*, p.131 (1997)
94. Koubaa, A. and Z. Koran, « Measure of the internal bond strength of paper/board », *TAPPI Journal*, 78(3): 103-112 (1995)
95. Vena, P.F., « Thermomechanical pulping (TMP), chemithermomechanical pulping (CTMP) and biothermomechanical pulping (BTMP) of bugweed (*Solanum mauritianum*) and *Pinus Patula* », University of Stellenbosch, (2005)
96. Luukko, K., « Characterization and properties of mechanical pulp fines », UMI Dissertations Helsinki University of Technology, Acta Polytechnica Scandinavica, Chemical Technology Series No 267, 66 pp + seven original articles, (1999)
97. Yan, J.F. and J.D. Sinkey, « Selective Screening and Refining: A Negative Answer to Energy Reduction and Pulp Strength Improvement », *Proceedings of International Symposium on: Fundam, Concepts of Refining*, Appleton, Wisconsin, the Institute of Chemistry, p.76-83 (1980)
98. Laurent, J.M., A.W. Rudie, and A.R. Shakhmet, « Mechanical Pulping by Fraction after Low Energy Refining », *Pulping Conf. (Atlanta) Proc. Book1*, p.95-100 (1993)

99. Braaten, K.R., « Fibre and Fibril Properties versus Light Scattering and Surface Smoothness for Mechanical Pulps », *Pulp and Paper Canada*, 101(5): 122-126 (2000)
100. Law, K.N., « Revisiting the Properties of Thermomechanical Pulp », *Revue ATIP*, 52(2): 11-17 (2004)
101. Ferluc, A., et al., « Optimum refining of TMP pulp by fractionation after the first refining stage », *IMPC*, CD-ROM, p.11 (2007)
102. Lin, Y. and R. Lanouette, « Quality impacts of chemical treatments and selective refining of Jack pine TMP long fibre fraction », *Appita Journal: Journal of the Technical Association of the Australian and New Zealand Pulp and Paper Industry*, 65(2): 153 (2012)
103. Seth, R. and D. Page, « Fiber properties and tearing resistance », *Tappi journal*, 71(2): 103-107 (1988)
104. Seth, R.S.C., B. K., « Measurement of fiber coarseness with optical fiber length analyzers », *TAPPI Journal*, 80(5): 217-221 (1997)
105. Tanaka, A., et al., « Comparison of energy dissipation in the out-of-plane and in-plane fracture of paper », *JPPS*, 26(11): 385-390 (2000)
106. Lindholm, C.A., « Comparison of Some Papermaking Properties of Groundwood, Pressure Groundwood and Thermomechanical Pulp by Means of Artificial Blends of Pulp Fractions: The fines fractions », *Teknillinen korkeakoulu* (1981)
107. Karnis, A., « The mechanism of fibre development in mechanical pulping », *JPPS*, 20(10): 280-288 (1994)

Annexes A – Résultats expérimentaux – Essais préliminaires

Tableau A.1 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un PTM traditionnel

Propriétés		Unités	Y0-4	Y0-5	Y0-7	Y0-8
Énergie spécifique de raffinage		MJ/kg	11,89	12,86	14,30	14,82
Indice d'égouttage CSF		mL	179	130	104	83
Rejets Pulmac (0,004 %)		%	1,41	1,01	0,70	0,54
Bauer McNett	R14	%	5,8	5,4	3,8	3,6
	R28	%	30,0	28,7	27,3	27,1
	R48	%	20,3	20,5	21,1	21,0
	R100	%	11,1	11,4	12,1	12,1
	R200	%	5m8	6,2	6,6	6,7
	P200	%	27,0	27,8	29,1	29,5
Longueur de fibre	L _a	mm	0,77	0,75	0,73	0,72
	L _w		1,66	1,61	1,57	1,53
	L _{ww}		2,25	2,19	2,16	2,11
Masse linéique	R28	mg/m	0,259	0,258	0,256	0,243
	R48		0,228	0,227	0,217	0,213
Propriétés physiques	Volume spécifique	cm ³ /g	3,12	2,96	2,85	2,71
	Indice de rupture	N.m/g	35,4	38,8	41,7	41,8
	Allongement à la rupture	%	1,94	2,04	2,16	2,09
	Absorption d'énergie	J/m	28,1	32,8	36,8	35,6
	Indice d'éclatement	kPa.m ² /g	1,86	2,26	2,32	2,50
	Indice de déchirure	mN.m ² /g	9,53	9,36	8,50	8,44
Propriétés optiques	Blancheur	%	50,8	51,4	51,3	51,1
	Opacité	%	95,8	96,1	96,1	96,3
	Coeff. de diffusion S	m ² /kg	51,6	53,7	54,7	54,9
	Coeff. d'absorption K	m ² /kg	4,33	4,48	4,55	4,52
	CIELAB	L	%	85,2	85,5	85,4
		a*	%	0,76	0,71	0,75
		b*	%	15,50	15,45	15,44

Tableau A.2 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un PTM avec le traitement à l'ozone appliqué à 20°C sans addition de NaOH

Propriétés		Unités	Y1-6	Y1-9	Y1-10	Y1-12
Énergie spécifique de raffinage		MJ/kg	11,62	12,64	13,34	14,42
Indice d'égouttage CSF		mL	239	152	126	87
Rejets Pulmac (0,004 %)		%	2,18	1,31	1,08	0,63
Bauer McNett	R14	%	8,4	6,6	4,4	3,4
	R28	%	30,2	28,9	27,7	25,8
	R48	%	19,0	20,1	20,4	20,4
	R100	%	10,7	11,7	12,1	12,1
	R200	%	5,8	6,8	6,8	7,1
	P200	%	25,9	25,9	28,6	31,2
Longueur de fibre	L_a	mm	0,79	0,75	0,72	0,68
	L_w		1,68	1,62	1,58	1,48
	L_{ww}		2,27	2,22	2,17	2,06
Masse linéique	R28	mg/m	0,275	0,271	0,263	0,255
	R48		0,225	0,223	0,222	0,215
Propriétés physiques	Volume spécifique	cm ³ /g	3,30	2,86	2,87	2,57
	Indice de rupture	N.m/g	33,4	39,6	40,9	44,0
	Allongement à la rupture	%	1,93	2,45	2,31	2,39
	Absorption d'énergie	J/m	26,7	42,0	38,6	43,6
	Indice d'éclatement	kPa.m ² /g	1,84	2,24	2,39	2,62
	Indice de déchirure	mN.m ² /g	9,45	9,16	8,67	8,07
Propriétés optiques	Blancheur	%	50,9	51,7	51,7	51,9
	Opacité	%	94,4	95,3	95,1	95,7
	Coeff. de diffusion S	m ² /kg	49,7	53,0	54,5	56,2
	Coeff. d'absorption K	m ² /kg	3,48	3,58	3,76	3,86
	CIELAB	L	%	86,4	86,7	86,6
		a*	%	0,53	0,51	0,43
		b*	%	17,59	17,20	16,80

Tableau A.3 Propriétés des pâtes et papiers d'un PTM avec le traitement à l'ozone appliqué à 20°C avec 0,5% d'addition de NaOH

Propriétés		Unités	Y2-9	Y2-10	Y2-11	Y2-12
Énergie spécifique de raffinage		MJ/kg	11,38	12,29	13,05	13,27
Indice d'égouttage CSF		mL	180	144	121	100
Rejets Pulmac (0,004 %)		%	1,78	1,45	0,93	0,73
Bauer McNett	R14	%	8,1	8,0	7,1	5,5
	R28	%	29,6	29,2	28,5	27,9
	R48	%	19,6	19,7	19,6	20,3
	R100	%	11,5	11,1	11,3	11,8
	R200	%	5,7	6,2	6,5	7,0
	P200	%	25,5	25,8	27,0	27,5
Longueur de fibre	L _a	mm	0,78	0,75	0,76	0,72
	L _w		1,64	1,62	1,62	1,57
	L _{ww}		2,24	2,23	2,22	2,17
Masse linéique	R28	mg/m	0,272	0,267	0,268	0,253
	R48		0,221	0,221	0,217	0,214
Propriétés physiques	Volume spécifique	cm ³ /g	3,12	2,88	2,74	2,67
	Indice de rupture	N.m/g	38,8	39,6	41,3	44,8
	Allongement à la rupture	%	2,06	2,09	2,03	2,30
	Absorption d'énergie	J/m	33,0	34,3	34,2	43,0
	Indice d'éclatement	kPa.m ² /g	2,19	2,38	2,60	2,93
	Indice de déchirure	mN.m ² /g	9,05	9,08	8,53	8,35
Propriétés optiques	Blancheur	%	50,0	50,4	50,6	50,7
	Opacité	%	94,9	95,4	95,4	95,7
	Coeff. de diffusion S	m ² /kg	49,5	51,4	51,7	52,9
	Coeff. d'absorption K	m ² /kg	4,00	3,96	3,97	4,12
	CIELAB	L	%	85,7	85,8	85,9
		a*	%	0,43	0,40	0,41
		b*	%	17,26	17,00	16,92

Tableau A.4 Propriétés des pâtes des papiers d'un PTM avec le traitement à l'ozone appliqué à 85°C sans NaOH

Propriétés		Unités	Y3-5	Y3-6	Y3-7	Y3-9
Énergie spécifique de raffinage		MJ/kg	11,59	12,32	12,39	13,54
Indice d'égouttage CSF		mL	181	156	116	86
Rejets Pulmac (0,004 %)		%	1,82	1,68	1,27	0,91
Bauer McNett	R14	%	9,3	8,1	7,2	5,8
	R28	%	29,5	29,0	29,0	27,9
	R48	%	19,3	19,2	19,1	19,8
	R100	%	10,8	10,9	11,2	11,7
	R200	%	5,9	6,1	6,1	7,0
	P200	%	25,2	26,7	27,4	27,8
Longueur de fibre	L _a	mm	0,78	0,77	0,74	0,72
	L _w		1,68	1,66	1,61	1,57
	L _{ww}		2,29	2,28	2,20	2,19
Masse linéique	R28	mg/m	0,259	0,255	0,246	0,234
	R48		0,225	0,218	0,212	0,208
Propriétés physiques	Volume spécifique	cm ³ /g	3,03	2,95	2,89	2,66
	Indice de rupture	N.m/g	35,9	37,9	42,5	46,9
	Allongement à la rupture	%	1,88	2,04	2,22	2,45
	Absorption d'énergie	J/m	27,7	31,8	38,9	48,5
	Indice d'éclatement	kPa.m ² /g	2,16	2,22	2,50	2,68
	Indice de déchirure	mN.m ² /g	9,20	8,86	8,54	7,91
Propriétés optiques	Blancheur	%	50,5	50,5	50,9	50,7
	Opacité	%	94,9	95,2	95,7	96,0
	Coeff. de diffusion S	m ² /kg	50,5	52,2	54,4	54,7
	Coeff. d'absorption K	m ² /kg	3,79	3,81	3,99	4,09
	CIELAB	L	86,1	86,2	86,2	86,0
		a*	1,07	1,10	0,99	1,01
		b*	17,41	17,44	17,17	17,09

Tableau A.5 Propriétés des pâtes et papiers d'un PTM avec le traitement à l'ozone appliqué à 85°C avec 0,5% NaOH

Propriétés		Unités	Y4-5	Y4-6	Y4-7	Y4-9
Énergie spécifique de raffinage		MJ/kg	10,64	11,49	11,89	12,49
Indice d'égouttage CSF		mL	181	158	137	101
Rejets Pulmac (0,004 %)		%	1,47	1,21	1,11	0,79
Bauer McNett	R14	%	7,7	7,5	6,5	6,2
	R28	%	29,1	29,2	28,8	27,7
	R48	%	19,9	19,9	20,2	20,0
	R100	%	11,0	11,3	11,5	11,7
	R200	%	6,0	6,1	6,5	6,7
	P200	%	26,3	26,0	26,5	27,7
Longueur de fibre	L _a	mm	0,79	0,76	0,75	0,74
	L _w		1,67	1,63	1,62	1,60
	L _{ww}		2,29	2,22	2,23	2,21
Masse linéique	R28	mg/m	0,259	0,255	0,246	0,234
	R48		0,227	0,220	0,223	0,210
Propriétés physiques	Volume spécifique	cm ³ /g	2,99	2,90	2,77	2,69
	Indice de rupture	N.m/g	37,1	38,4	39,4	43,0
	Allongement à la rupture	%	1,94	2,00	2,09	2,21
	Absorption d'énergie	J/m	29,7	31,8	34,8	39,7
	Indice d'éclatement	kPa.m ² /g	2,04	2,29	2,39	2,68
	Indice de déchirure	mN.m ² /g	9,54	9,17	9,11	8,62
Propriétés optiques	Blancheur	%	48,3	48,6	48,6	48,6
	Opacité	%	95,8	96,2	96,5	96,5
	Coeff. de diffusion S	m ² /kg	50,1	51,7	52,2	53,0
	Coeff. d'absorption K	m ² /kg	4,65	4,62	4,70	4,96
	CIELAB	L	%	84,7	84,8	84,7
		a*	%	0,83	0,82	0,82
		b*	%	17,28	17,13	17,04

Annexes B – Résultats expérimentaux – Essais du chapitre 4

Tableau B.1 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un TMP traditionnel

Propriétés		Unités	A-3	A-4	A-5	A-6
Énergie spécifique de raffinage		MJ/kg	11,00	11,66	13,08	13,39
Indice d'égouttage CSF		mL	208	141	97	72
Rejets Pulmac (0,004 %)		%	2,47	1,52	1,10	0,85
Bauer McNett	R14	%	10,4	7,9	6,4	6,1
	R28	%	31,8	29,6	28,8	27,8
	R48	%	18,8	19,5	19,5	19,4
	R100	%	9,9	10,7	11,4	11,3
	R200	%	5,6	6,5	7,0	7,5
	P200	%	23,5	25,8	26,9	27,9
Longueur de fibre	L _a	mm	0,77	0,75	0,70	0,70
	L _w		1,73	1,66	1,58	1,58
	L _{ww}		2,35	2,27	2,20	2,19
Masse linéique de la fraction R28		mg/m	0,290	0,269	0,262	0,263
Sédimentation volume of fines		mL	270,0	274,0	277,1	318,0
Indice de Scott bond		J/m ²	83,70	116,43	144,05	159,16
Propriétés physiques	Volume spécifique	cm ³ /g	3,14	2,92	2,86	2,73
	Indice de rupture	N.m/g	37,7	42,6	45,0	46,9
	Allongement à la rupture	%	1,88	2,18	2,25	2,26
	Absorption d'énergie	J/m	28,6	38,6	42,3	44,0
	Indice d'éclatement	kPa.m ² /g	2,05	2,33	2,68	2,89
	Indice de déchirure	mN.m ² /g	9,12	8,44	8,73	8,15
Propriétés optiques	Blancheur	%	49,9	50,5	50,7	50,4
	Opacité	%	94,4	94,8	95,3	95,6
	Coeff. de diffusion S	m ² /kg	48,1	50,8	52,9	53,1
	Coeff. d'absorption K	m ² /kg	3,69	3,68	3,84	4,15
	CIELAB	L	%	85,8	86,1	85,9
		a*	%	0,77	0,81	0,81
		b*	%	17,47	17,51	17,37

Tableau B.2 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un TMP traité par l’ozone en différent niveau de pH (pH=4,15)

Propriétés		Unités	B-5	B-7	B-8	B-9
Énergie spécifique de raffinage		MJ/kg	10,31	11,66	12,07	12,63
Indice d'égouttage CSF		mL	179	136	110	77
Rejets Pulmac (0,004 ")		%	1,59	1,23	0,96	0,63
Bauer McNett	R14	%	10,3	9,4	8,7	7,1
	R28	%	29,5	29,4	29,1	28,1
	R48	%	18,7	18,4	18,5	18,5
	R100	%	9,7	10,2	10,5	10,9
	R200	%	5,7	6,1	6,7	7,0
	P200	%	26,1	26,5	26,5	28,4
Longueur de fibre	L _a	mm	0,79	0,76	0,75	0,74
	L _w		1,73	1,68	1,67	1,64
	L _{ww}		2,36	2,29	2,28	2,24
Masse linéique de la fraction R28		mg/m	0,282	0,274	0,260	0,246
Sédimentation volume of fines		mL	261,8	269,5	281,4	299,5
Indice de Scott bond		J/m ²	104,45	124,64	145,37	176,37
Propriétés physiques	Volume spécifique	cm ³ /g	2,95	2,82	2,68	2,54
	Indice de rupture	N.m/g	40,8	44,6	47,0	52,3
	Allongement à la rupture	%	33,5	41,3	44,6	56,2
	Absorption d'énergie	J/m	2,01	2,23	2,28	2,61
	Indice d'éclatement	kPa.m ² /g	2,36	2,59	2,74	3,13
	Indice de déchirure	mN.m ² /g	9,49	9,12	8,57	7,94
Propriétés optiques	Blancheur		%	47,6	47,6	48,5
	Opacité		%	95,0	95,5	96,3
	Coeff. de diffusion S		m ² /kg	48,4	50,2	53,5
	Coeff. d'absorption K		m ² /kg	4,17	4,37	4,58
	CIELAB	L	%	85,1	85,0	85,3
		a*	%	0,95	0,93	0,81
		b*	%	18,81	18,61	18,13

Tableau B.3 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un TMP traité par l’ozone en différent niveau de pH (pH=4,65)

Propriétés		Unités	C-4	C-6	C-8	C-10
Énergie spécifique de raffinage		MJ/kg	9,77	10,89	11,45	12,67
Indice d’égouttage CSF		mL	245	156	117	89
Rejets Pulmac (0,004 %)		%	1,98	1,24	0,89	0,74
Bauer McNett	R14	%	10,3	9,7	8,1	7,6
	R28	%	31,2	30,4	28,6	28,7
	R48	%	19,1	19,3	18,7	18,5
	R100	%	10,2	10,3	10,3	10,7
	R200	%	5,7	6,6	6,7	7,1
	P200	%	23,5	23,7	27,6	27,4
Longueur de fibre	L _a	mm	0,77	0,75	0,73	0,72
	L _w		1,74	1,69	1,64	1,64
	L _{ww}		2,39	2,33	2,27	2,27
Masse linéique de la fraction R28		mg/m	0,278	0,269	0,258	0,256
Sédimentation volume of fines		mL	210,3	229,6	246,7	292,6
Indice de Scott bond		J/m ²	98,08	132,56	146,79	171,81
Propriétés physiques	Volume spécifique	cm ³ /g	3,03	2,82	2,70	2,62
	Indice de rupture	N.m/g	37,8	43,9	45,4	50,9
	Allongement à la rupture	%	2,02	2,31	2,06	2,34
	Absorption d’énergie	J/m	31,5	43,0	38,8	49,5
	Indice d’éclatement	kPa.m ² /g	2,14	2,53	2,67	2,86
	Indice de déchirure	mN.m ² /g	9,60	8,87	8,82	8,37
Propriétés optiques	Blancheur	%	43,0	43,4	43,3	43,2
	Opacité	%	95,4	96,0	96,4	96,3
	Coeff. de diffusion S	m ² /kg	45,4	48,0	49,1	48,7
	Coeff. d’absorption K	m ² /kg	4,86	5,16	5,33	5,50
	CIELAB	L	%	83,4	83,5	83,4
		a*	%	1,19	1,12	1,21
		b*	%	21,21	20,91	20,82

Tableau B.4 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un TMP traité par l’ozone en différent niveau de pH (pH=5,4)

Propriétés		Unités	D-3	D-4	D-6	D-8	
Énergie spécifique de raffinage		MJ/kg	9,70	10,10	11,39	12,35	
Indice d'égouttage CSF		mL	279	202	149	101	
Rejets Pulmac (0,004 ‰)		%	1,88	1,22	0,80	0,56	
Bauer McNett	R14	%	10,8	10,2	9,9	8,6	
	R28	%	30,9	31,1	29,8	28,8	
	R48	%	18,7	18,9	18,6	17,9	
	R100	%	9,8	9,9	10,2	10,6	
	R200	%	5,2	5,8	6,3	6,7	
	P200	%	24,6	24,1	25,2	27,4	
Longueur de fibre	L _a	mm	0,76	0,75	0,75	0,73	
	L _w		1,74	1,69	1,67	1,64	
	L _{ww}		2,38	2,30	2,27	2,26	
Masse linéique de la fraction R28		mg/m	0,280	0,266	0,265	0,259	
Sédimentation volume of fines		mL	184,6	197,1	202,4	265,9	
Indice de Scott bond		J/m ²	100,24	113,38	149,24	174,99	
Propriétés physiques	Volume spécifique		cm ³ /g	2,99	2,79	2,65	2,50
	Indice de rupture		N.m/g	36,8	42,7	45,9	50,9
	Allongement à la rupture		%	1,94	2,20	2,24	2,34
	Absorption d'énergie		J/m	29,2	39,2	43,0	50,0
	Indice d'éclatement		kPa.m ² /g	2,04	2,45	2,69	2,93
	Indice de déchirure		mN.m ² /g	9,41	8,94	8,50	8,12
Propriétés optiques	Blancheur		%	37,4	37,8	38,2	38,0
	Opacité		%	96,1	96,4	96,4	96,8
	Coeff. de diffusion S		m ² /kg	42,8	44,0	45,3	46,1
	Coeff. d'absorption K		m ² /kg	6,21	6,32	6,24	6,49
	CIELAB	L	%	81,2	81,3	81,6	81,4
		a*	%	0,98	0,92	0,90	0,96
		b*	%	24,32	24,12	24,04	23,97

Tableau B.5 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un TMP traité par l’ozone en différent niveau de pH (pH=6,15)

Propriétés		Unités	E-4	E-6	E-8	E-11	
Énergie spécifique de raffinage		MJ/kg	9,71	10,52	11,27	12,93	
Indice d'égouttage CSF		mL	240	161	121	82	
Rejets Pulmac (0,004 ‰)		%	1,64	1,04	0,80	0,51	
Bauer McNett	R14	%	11,5	9,2	8,6	6,7	
	R28	%	31,3	30,1	29,1	28,5	
	R48	%	18,8	18,8	18,7	18,2	
	R100	%	9,9	10,1	10,1	10,7	
	R200	%	5,3	6,4	6,4	6,9	
	P200	%	23,2	25,4	27,1	29,0	
Longueur de fibre	L _a	mm	0,77	0,75	0,75	0,72	
	L _w		1,73	1,68	1,68	1,64	
	L _{ww}		2,33	2,28	2,27	2,27	
Masse linéique de la fraction R28		mg/m	0,280	0,274	0,269	0,255	
Sédimentation volume of fines		mL	197,0	209,7	249,2	241,0	
Indice de Scott bond		J/m ²	101,90	132,47	152,28	171,22	
Propriétés physiques	Volume spécifique		cm ³ /g	2,97	2,85	2,71	2,54
	Indice de rupture		N.m/g	39,7	43,9	48,6	52,0
	Allongement à la rupture		%	2,11	2,33	2,39	2,52
	Absorption d'énergie		J/m	35,2	43,3	48,8	55,9
	Indice d'éclatement		kPa.m ² /g	2,28	2,57	2,75	3,10
	Indice de déchirure		mN.m ² /g	9,42	8,90	8,63	8,23
Propriétés optiques	Blancheur		%	38,9	39,3	39,5	39,3
	Opacité		%	96,3	96,6	96,7	97,0
	Coeff. de diffusion S		m ² /kg	44,5	46,4	47,2	47,8
	Coeff. d'absorption K		m ² /kg	6,00	6,17	6,19	6,47
	CIELAB	L	%	81,7	82,0	81,9	81,8
		a*	%	1,21	1,16	1,17	1,21
		b*	%	23,34	23,18	22,90	22,90

Tableau B.6 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un TMP traité par l’ozone en différent niveau de pH (pH=7,1)

Propriétés		Unités	F-4	F-5	F-7	F-9
Énergie spécifique de raffinage		MJ/kg	11,27	11,33	12,86	14,73
Indice d’égouttage CSF		mL	257	188	138	84
Rejets Pulmac (0,004 %)		%	1,99	1,32	1,02	0,64
Bauer McNett	R14	%	9,3	7,8	6,5	5,2
	R28	%	30,6	30,7	29,6	28,2
	R48	%	19,2	19,6	19,8	19,4
	R100	%	10,0	10,6	11,0	11,2
	R200	%	5,4	5,9	6,3	6,9
	P200	%	25,5	25,4	26,8	29,1
Longueur de fibre	L _a	mm	0,79	0,78	0,74	0,72
	L _w		1,76	1,71	1,65	1,59
	L _{ww}		2,38	2,31	2,27	2,19
Masse linéique de la fraction R28		mg/m	0,306	0,284	0,279	0,276
Sédimentation volume of fines		mL	239,3	252,5	261,7	324,2
Indice de Scott bond		J/m ²	74,41	95,65	112,58	155,64
Propriétés physiques	Volume spécifique	cm ³ /g	3,38	3,23	3,07	2,77
	Indice de rupture	N.m/g	31,8	35,7	38,6	46,8
	Allongement à la rupture	%	1,88	1,92	2,08	2,51
	Absorption d’énergie	J/m	24,0	27,4	32,9	48,7
	Indice d’éclatement	kPa.m ² /g	1,72	2,01	2,25	2,83
	Indice de déchirure	mN.m ² /g	9,61	9,92	9,49	8,75
Propriétés optiques	Blancheur	%	52,7	53,2	53,9	53,8
	Opacité	%	93,9	94,8	95,2	95,8
	Coeff. de diffusion S	m ² /kg	48,5	51,9	53,9	56,3
	Coeff. d’absorption K	m ² /kg	3,56	3,72	3,67	4,03
	CIELAB	L	%	86,2	86,4	86,6
		a*	%	0,36	0,37	0,44
		b*	%	15,40	15,13	14,88

Tableau B.7 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un TMP traditionnel

Propriétés		Unités	H-7	H-9	H-12	H-14
Énergie spécifique de raffinage		MJ/kg	10,88	11,15	12,25	14,81
Indice d'égouttage CSF		mL	187	160	136	82
Rejets Pulmac (0,004 ")		%	2,80	2,30	1,92	1,05
Bauer McNett	R14	%	4,2	4,9	4,1	2,2
	R28	%	28,8	28,9	27,7	24,1
	R48	%	21,2	20,6	19,9	20,5
	R100	%	14,5	14,3	14,0	15,3
	R200	%	7,6	7,7	7,5	8,9
	P200	%	23,7	23,6	26,8	29,0
Longueur de fibre	L _a	mm	0,66	0,64	0,63	0,60
	L _{av}		1,50	1,46	1,47	1,37
	L _{ww}		2,16	2,11	2,14	2,01
Masse linéique de la fraction R28		mg/m	0,275	0,273	0,272	0,245
Masse linéique de la fraction R48		mg/m	0,221	0,221	0,213	0,196
Sédimentation volume of fines		mL	262,8	250,2	263,4	348,1
Indice de Scott bond		J/m ²	96,43	99,99	120,13	157,46
Propriétés physiques	Volume spécifique	cm ³ /g	3,15	3,10	3,01	2,80
	Indice de rupture	N.m/g	34,0	36,0	37,6	43,1
	Allongement à la rupture	%	1,80	1,92	1,80	2,15
	Absorption d'énergie	J/m	25,5	27,9	27,1	38,9
	Indice d'éclatement	kPa.m ² /g	1,84	1,91	2,11	2,50
	Indice de déchirure	mN.m ² /g	8,16	8,16	8,20	7,97
Propriétés optiques	Blancheur	%	55,1	55,3	55,7	55,1
	Opacité	%	93,5	93,6	93,6	94,9
	Coeff. de diffusion S	m ² /kg	49,6	51,1	52,0	53,8
	Coeff. d'absorption K	m ² /kg	2,95	3,02	2,87	3,28
	CIELAB	L	%	87,6	87,6	87,8
		a*	%	0,31	0,28	0,37
		b*	%	15,28	15,20	15,08

Tableau B.8 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un TMP avec le traitement à l'hydroxyde de sodium

Propriétés		Unités	I-4	I-6	I-9	I-12
Énergie spécifique de raffinage		MJ/kg	9,91	10,32	12,23	13,15
Indice d'égouttage CSF		mL	240	182	140	100
Rejets Pulmac (0,004 ")		%	2,69	1,98	1,27	0,83
Bauer McNett	R14	%	5,8	5,6	7,2	3,9
	R28	%	28,6	28,6	25,8	25,4
	R48	%	21,5	21,4	20,1	21,1
	R100	%	13,7	14,4	13,4	14,9
	R200	%	6,8	7,3	7,8	8,4
	P200	%	23,6	22,7	25,7	26,3
Longueur de fibre	L _a	mm	0,65	0,65	0,63	0,61
	L _w		1,51	1,51	1,49	1,45
	L _{ww}		2,20	2,20	2,17	2,13
Masse linéique de la fraction R28		mg/m	0,274	0,272	0,259	0,242
Masse linéique de la fraction R48		mg/m	0,218	0,212	0,206	0,194
Sédimentation volume of fines		mL	199,6	209,7	259,8	284,0
Indice de Scott bond		J/m ²	86,29	104,82	128,33	163,96
Propriétés physiques	Volume spécifique	cm ³ /g	3,23	3,00	2,84	2,71
	Indice de rupture	N.m/g	33,3	36,2	41,1	42,8
	Allongement à la rupture	%	1,74	1,67	1,99	1,90
	Absorption d'énergie	J/m	22,7	24,0	33,0	32,9
	Indice d'éclatement	kPa.m ² /g	1,66	1,98	2,10	2,47
	Indice de déchirure	mN.m ² /g	8,85	8,65	8,40	8,00
Propriétés optiques	Blancheur	%	47,8	48,2	48,1	48,5
	Opacité	%	95,2	95,9	96,2	96,5
	Coeff. de diffusion S	m ² /kg	47,3	49,1	50,8	51,9
	Coeff. d'absorption K	m ² /kg	4,76	4,77	5,01	5,12
	CIELAB	L	%	84,1	84,3	84,2
		a*	%	1,04	0,99	1,01
		b*	%	16,83	16,89	16,36

Tableau B.9 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un TMP avec le traitement à l'ozone (1% O₃)

Propriétés		Unités	J-4	J-5	J-8	J-13
Énergie spécifique de raffinage		MJ/kg	10,23	10,48	11,22	13,08
Indice d'égouttage CSF		mL	211	163	135	105
Rejets Pulmac (0,004 %)		%	3,16	2,38	2,20	1,61
Bauer McNett	R14	%	4,9	5,9	5,7	4,9
	R28	%	28,7	28,2	27,8	26,7
	R48	%	20,9	20,3	20,1	20,1
	R100	%	14,3	13,9	14,0	14,5
	R200	%	7,5	7,7	7,7	8,3
	P200	%	23,7	24,0	24,7	25,5
Longueur de fibre	L _a	mm	0,65	0,62	0,62	0,62
	L _w		1,52	1,47	1,44	1,44
	L _{ww}		2,20	2,14	2,20	2,10
Masse linéique de la fraction R28		mg/m	0,274	0,269	0,268	0,254
Masse linéique de la fraction R48		mg/m	0,211	0,202	0,198	0,193
Sédimentation volume of fines		mL	223,4	233,4	269,0	302,5
Indice de Scott bond		J/m ²	99,99	115,31	127,06	146,16
Propriétés physiques	Volume spécifique	cm ³ /g	3,19	3,10	2,96	2,86
	Indice de rupture	N.m/g	32,3	34,7	40,3	42,4
	Allongement à la rupture	%	1,67	1,78	1,94	2,06
	Absorption d'énergie	J/m	21,8	25,2	32,5	36,4
	Indice d'éclatement	kPa.m ² /g	1,70	1,97	2,18	2,31
	Indice de déchirure	mN.m ² /g	7,88	8,31	8,27	8,02
Propriétés optiques	Blancheur	%	50,1	50,5	50,4	50,7
	Opacité	%	94,4	94,9	95,2	95,4
	Coeff. de diffusion S	m ² /kg	47,6	49,6	50,6	52,0
	Coeff. d'absorption K	m ² /kg	3,81	3,79	3,94	3,96
	CIELAB	L	%	85,7	85,9	85,9
		a*	%	0,84	0,74	0,74
		b*	%	17,22	17,20	17,06

Tableau B.10 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un TMP avec le traitement à l'ozone (1,5% O₃)

Propriétés		Unités	K-4	K-6	K-10	K-12
Énergie spécifique de raffinage		MJ/kg	9,57	10,34	11,95	12,33
Indice d'égouttage CSF		mL	256	187	130	114
Rejets Pulmac (0,004 ")		%	3,74	2,45	1,81	1,60
Bauer McNett	R14	%	11,6	6,9	5,4	6,6
	R28	%	28,3	28,5	27,1	27,3
	R48	%	18,7	20,2	20,3	20,4
	R100	%	11,2	12,6	12,8	13,0
	R200	%	6,4	6,8	7,4	7,9
	P200	%	23,8	25,0	27,0	24,8
Longueur de fibre	L _a	mm	0,67	0,68	0,67	0,66
	L _w		1,58	1,57	1,56	1,52
	L _{ww}		2,25	2,26	2,22	2,16
Masse linéique de la fraction R28		mg/m	0,293	0,268	0,264	0,264
Masse linéique de la fraction R48		mg/m	0,214	0,215	0,191	0,190
Sédimentation volume of fines		mL	209,3	231,1	236,9	288,7
Indice de Scott bond		J/m ²	90,81	119,97	139,10	154,77
Propriétés physiques	Volume spécifique	cm ³ /g	3,25	3,12	2,99	2,87
	Indice de rupture	N.m/g	32,1	33,5	40,4	42,2
	Allongement à la rupture	%	1,90	1,69	2,14	2,45
	Absorption d'énergie	J/m	24,9	22,5	35,5	44,0
	Indice d'éclatement	kPa.m ² /g	1,72	2,01	2,35	2,40
	Indice de déchirure	mN.m ² /g	8,44	8,46	8,31	8,14
Propriétés optiques	Blancheur	%	48,9	50,1	49,9	49,9
	Opacité	%	94,2	94,5	94,9	95,4
	Coeff. de diffusion S	m ² /kg	46,6	49,1	49,6	51,3
	Coeff. d'absorption K	m ² /kg	3,87	3,67	3,84	4,13
	CIELAB	L	%	85,4	86,0	85,7
		a*	%	0,91	0,78	0,77
		b*	%	17,89	17,66	17,42

Tableau B.11 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un TMP avec le traitement à l'ozone (2% O₃)

Propriétés		Unités	M-4	M-6	M-8	M-10
Énergie spécifique de raffinage		MJ/kg	9,70	10,20	11,50	12,02
Indice d'égouttage CSF		mL	248	180	138	86
Rejets Pulmac (0,004 ")		%	3,94	2,83	2,10	1,38
Bauer McNett	R14	%	7,8	7,0	6,1	5,7
	R28	%	31,4	30,0	28,2	27,9
	R48	%	20,2	20,1	19,8	19,3
	R100	%	11,9	12,3	12,1	12,6
	R200	%	6,2	6,6	7,0	7,5
	P200	%	22,5	24,0	26,8	27,0
Longueur de fibre	L _a	mm	0,68	0,68	0,68	0,66
	L _w		1,60	1,58	1,58	1,53
	L _{ww}		2,30	2,24	2,25	2,20
Masse linéique de la fraction R28		mg/m	0,280	0,260	0,253	0,242
Masse linéique de la fraction R48		mg/m	0,213	0,200	0,197	0,197
Sédimentation volume of fines		mL	198,3	221,0	267,4	297,1
Indice de Scott bond		J/m ²	106,92	115,77	140,86	171,42
Propriétés physiques	Volume spécifique	cm ³ /g	3,12	3,05	2,82	2,68
	Indice de rupture	N.m/g	33,7	37,1	41,3	46,3
	Allongement à la rupture	%	1,81	1,81	1,99	2,20
	Absorption d'énergie	J/m	24,8	27,0	33,4	41,6
	Indice d'éclatement	kPa.m ² /g	1,74	2,11	2,48	2,63
	Indice de déchirure	mN.m ² /g	8,93	8,62	7,97	8,06
Propriétés optiques	Blancheur	%	47,6	48,2	48,4	48,6
	Opacité	%	94,3	94,8	95,0	95,4
	Coeff. de diffusion S	m ² /kg	46,2	48,7	49,4	51,3
	Coeff. d'absorption K	m ² /kg	3,84	4,01	4,00	4,19
	CIELAB	L	%	85,3	85,5	85,5
		a*	%	0,82	0,73	0,73
		b*	%	19,10	18,88	18,73

Tableau B.12 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un TMP avec le traitement à l'oxygène (5% O₂)

Propriétés		Unités	O-4	O-7	O-10	O-11
Énergie spécifique de raffinage		MJ/kg	10,16	10,91	11,58	13,08
Indice d'égouttage CSF		mL	226	164	139	95
Rejets Pulmac (0,004 ")		%	3,14	2,13	1,65	1,24
Bauer McNett	R14	%	6,4	6,0	4,9	3,9
	R28	%	31,2	29,8	28,2	27,4
	R48	%	20,6	20,6	20,3	20,0
	R100	%	12,9	13,0	13,2	13,5
	R200	%	6,9	6,9	7,2	7,6
	P200	%	22,0	23,7	26,2	27,6
Longueur de fibre	L _a	mm	0,69	0,67	0,70	0,67
	L _w		1,59	1,55	1,58	1,51
	L _{ww}		2,24	2,24	2,22	2,15
Masse linéique de la fraction R28		mg/m	0,292	0,277	0,247	0,273
Masse linéique de la fraction R48		mg/m	0,221	0,209	0,200	0,196
Sédimentation volume of fines		mL	222,1	249,7	253,6	264,0
Indice de Scott bond		J/m ²	96,75	122,71	140,57	160,13
Propriétés physiques	Volume spécifique	cm ³ /g	3,29	3,09	3,04	2,84
	Indice de rupture	N.m/g	35,0	38,1	39,1	44,4
	Allongement à la rupture	%	1,90	1,80	1,80	2,04
	Absorption d'énergie	J/m	27,5	28,2	28,3	37,4
	Indice d'éclatement	kPa.m ² /g	1,76	2,07	2,20	2,55
	Indice de déchirure	mN.m ² /g	8,60	8,37	8,24	8,08
Propriétés optiques	Blancheur	%	49,9	50,1	50,4	49,8
	Opacité	%	94,7	95,5	95,5	95,9
	Coeff. de diffusion S	m ² /kg	46,9	49,9	50,4	51,2
	Coeff. d'absorption K	m ² /kg	4,01	4,30	4,34	4,70
	CIELAB	L	%	85,1	85,2	84,8
		a*	%	0,99	0,96	0,97
		b*	%	16,28	16,07	15,82

Annexes C – Résultats expérimentaux – Essais du chapitre 5

Tableau C.1 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un raffinage sélectif

Propriétés		Unités	P-7	P-8	P-9	P-11	
Énergie spécifique de raffinage		MJ/kg	12,01	12,58	13,43	14,88	
Indice d'égouttage CSF		mL	235	184	147	87	
Rejets Pulmac (0,004 °)		%	3,34	2,93	2,52	1,70	
Bauer McNett	R14	%	12,2	12,0	10,2	8,5	
	R28	%	30,5	30,1	29,9	28,8	
	R48	%	22,4	22,5	22,4	22,4	
	R100	%	13,8	14,1	14,4	14,9	
	R200	%	6,3	6,7	6,9	7,6	
	P200	%	14,8	14,6	16,2	17,8	
Longueur de fibre	L _a	mm	0,79	0,79	0,77	0,74	
	L _w		1,62	1,62	1,61	1,55	
	L _{ww}		2,24	2,24	2,25	2,20	
Masse linéique de la fraction R28		mg/m	0,280	0,264	0,253	0,225	
Masse linéique de la fraction R48		mg/m	0,198	0,197	0,189	0,181	
Sédimentation volume of fines		mL	339,22	324,20	325,97	381,16	
Indice de Scott bond		J/m²	93,53	104,40	118,24	155,58	
Propriétés physiques	Volume spécifique		cm³/g	3,04	3,00	2,85	2,63
	Indice de rupture		N.m/g	39,3	45,4	50,6	52,1
	Allongement à la rupture		%	1,83	2,17	2,36	2,25
	Absorption d'énergie		J/m	29,4	40,1	49,8	47,3
	Indice d'éclatement		kPa.m²/g	2,30	2,56	2,63	3,16
	Indice de déchirure		mN.m²/g	9,79	9,50	9,27	8,38
Propriétés optiques	Blancheur		%	54,6	54,8	54,5	55,3
	Opacité		%	91,5	91,4	92,0	92,2
	Coeff. de diffusion S		m²/kg	43,7	44,5	45,5	46,8
	Coeff. d'absorption K		m²/kg	2,63	2,53	2,69	2,69
	CIELAB	L	%	87,6	87,6	87,4	87,7
		a*	%	0,19	0,20	0,22	0,15
		b*	%	15,77	15,65	15,64	15,29

**Tableau C.2 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un raffinage sélectif
(mélangé avec les fines primaires)**

Propriétés		Unités	MP-7	MP-8	MP-9	MP-11	
Longueur de fibre	L _a	mm	0,63	0,63	0,62	0,60	
	L _w		1,46	1,46	1,45	1,39	
	L _{wvw}		2,13	2,16	2,14	2,09	
Indice de Scott bond		J/m ²	110,46	119,15	139,26	170,99	
Propriétés physiques	Volume spécifique		cm ³ /g	2,90	2,83	2,74	2,62
	Indice de rupture		N.m/g	39,0	37,8	42,7	47,7
	Allongement à la rupture		%	1,83	1,70	1,96	2,23
	Absorption d'énergie		J/m	29,2	25,6	33,9	44,0
	Indice d'éclatement		kPa.m ² /g	2,20	2,30	2,43	2,66
	Indice de déchirure		mN.m ² /g	8,19	8,10	8,13	7,84
Propriétés optiques	Blancheur		%	55,5	56,1	54,8	54,7
	Opacité		%	94,5	94,4	95,1	95,2
	Coeff. de diffusion S		m ² /kg	53,4	54,3	54,9	55,0
	Coeff. d'absorption K		m ² /kg	3,15	3,00	3,49	3,51
	CIELAB	L	%	87,5	87,8	87,1	87,0
		a*	%	0,20	0,17	0,26	0,26
		b*	%	14,76	14,63	14,75	14,57

**Tableau C.3 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un raffinage sélectif
combiné avec le traitement à l’ozone (1%O₃)**

Propriétés		Unités	Q-5	Q-7	Q-8	Q-11
Énergie spécifique de raffinage		MJ/kg	11,12	11,98	12,47	13,40
Indice d’égouttage CSF		mL	237	178	141	115
Rejets Pulmac (0,004 %)		%	2,88	2,28	2,06	1,59
Bauer McNett	R14	%	12,8	11,8	12,7	10,5
	R28	%	33,1	31,8	31,6	31,7
	R48	%	21,0	20,7	20,4	20,6
	R100	%	13,5	13,8	14,0	14,0
	R200	%	6,5	6,6	7,0	7,2
	P200	%	13,1	15,3	14,3	16,0
Longueur de fibre	L _a	mm	0,80	0,78	0,76	0,75
	L _w		1,62	1,60	1,56	1,54
	L _{ww}		2,24	2,23	2,17	2,15
Masse linéique de la fraction R28		mg/m	0,249	0,245	0,239	0,231
Masse linéique de la fraction R48		mg/m	0,186	0,188	0,187	0,183
Sédimentation volume of fines		mL	293,5	295,6	328,8	370,8
Indice de Scott bond		J/m ²	94,03	113,84	131,56	140,78
Propriétés physiques	Volume spécifique	cm ³ /g	2,87	2,78	2,73	2,65
	Indice de rupture	N.m/g	41,5	45,1	45,4	52,6
	Allongement à la rupture	%	2,01	1,89	1,94	2,24
	Absorption d’énergie	J/m	34,9	34,4	35,8	48,3
	Indice d’éclatement	kPa.m ² /g	2,40	2,67	2,84	3,03
	Indice de déchirure	mN.m ² /g	9,38	9,17	8,45	8,34
Propriétés optiques	Blancheur	%	48,3	49,8	49,6	49,5
	Opacité	%	93,7	93,2	93,4	93,6
	Coeff. de diffusion S	m ² /kg	42,4	43,7	43,9	44,4
	Coeff. d’absorption K	m ² /kg	3,75	3,47	3,49	3,66
	CIELAB	L	%	84,9	85,7	85,6
		a*	%	0,82	0,76	0,69
		b*	%	17,71	17,44	17,34

Tableau C.4 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un raffinage sélectif combiné avec le traitement à l’ozone (1%O₃, mélangé avec les fines primaires)

Propriétés		Unités	MQ-5	MQ-7	MQ-8	MQ-11
Longueur de fibre	L _a	mm	0,65	0,64	0,64	0,62
	L _w		1,49	1,47	1,45	1,40
	L _{ww}		2,15	2,14	2,09	2,04
Indice de Scott bond		J/m ²	104,99	122,30	147,29	153,45
Propriétés physiques	Volume spécifique	cm ³ /g	2,83	2,78	2,68	2,59
	Indice de rupture	N.m/g	38,9	43,8	43,4	46,9
	Allongement à la rupture	%	1,78	2,08	2,12	2,19
	Absorption d’énergie	J/m	28,2	36,9	38,3	42,8
	Indice d’éclatement	kPa.m ² /g	2,27	2,44	2,46	2,65
	Indice de déchirure	mN.m ² /g	8,38	8,05	8,01	7,99
Propriétés optiques	Blancheur	%	52,0	51,9	52,1	52,4
	Opacité	%	95,0	95,3	95,6	95,6
	Coeff. de diffusion S	m ² /kg	51,3	52,9	53,9	54,2
	Coeff. d’absorption K	m ² /kg	3,82	3,88	3,99	3,82
	CIELAB	L	86,2	86,1	86,2	86,3
		a*	0,59	0,51	0,47	0,44
		b*	16,08	16,01	15,97	15,08

**Tableau C.5 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un raffinage sélectif
combiné avec le traitement à l’ozone (1,5%O₃)**

Propriétés		Unités	R-5	R-7	R-8	R-12
Énergie spécifique de raffinage		MJ/kg	10,55	11,16	11,56	12,61
Indice d’égouttage CSF		mL	259	212	182	151
Rejets Pulmac (0,004 °)		%	3,30	2,66	2,31	2,07
Bauer McNett	R14	%	12,1	12,1	12,2	12,1
	R28	%	33,1	32,0	31,8	31,5
	R48	%	20,9	20,6	21,0	20,7
	R100	%	13,6	13,8	13,6	14,4
	R200	%	6,2	6,6	6,7	7,0
	P200	%	14,1	14,9	14,7	14,3
Longueur de fibre	L _a	mm	0,79	0,77	0,77	0,75
	L _w		1,61	1,57	1,58	1,54
	L _{ww}		2,23	2,19	2,20	2,16
Masse linéique de la fraction R28		mg/m	0,258	0,250	0,244	0,230
Masse linéique de la fraction R48		mg/m	0,196	0,193	0,191	0,173
Sédimentation volume of fines		mL	346,1	345,0	365,9	365,4
Indice de Scott bond		J/m ²	88,54	114,32	112,93	137,17
Propriétés physiques	Volume spécifique	cm ³ /g	2,89	2,77	2,79	2,68
	Indice de rupture	N.m/g	41,1	45,7	45,0	48,7
	Allongement à la rupture	%	1,93	2,23	1,95	2,16
	Absorption d’énergie	J/m	31,4	41,7	34,2	42,2
	Indice d’éclatement	kPa.m ² /g	2,31	2,64	2,78	2,90
	Indice de déchirure	mN.m ² /g	9,21	8,84	8,58	8,64
Propriétés optiques	Blancheur	%	49,7	49,3	50,7	51,0
	Opacité	%	92,5	92,8	92,7	92,8
	Coeff. de diffusion S	m ² /kg	42,7	43,1	44,7	45,3
	Coeff. d’absorption K	m ² /kg	3,36	3,34	3,22	3,20
	CIELAB	L	%	85,8	85,7	86,2
		a*	%	0,56	0,54	0,43
		b*	%	17,84	18,00	17,51

Tableau C.6 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un raffinage sélectif combiné avec le traitement à l’ozone (1,5%O₃, mélangé avec les fines primaires)

Propriétés		Unités	MR-5	MR-7	MR-8	MR-12	
Longueur de fibre	L _a	mm	0,63	0,62	0,61	0,61	
	L _w		1,49	1,47	1,46	1,44	
	L _{vw}		2,19	2,16	2,17	2,14	
Indice de Scott bond		J/m ²	116,59	131,91	143,48	156,44	
Propriétés physiques	Volume spécifique		cm ³ /g	2,83	2,77	2,67	2,66
	Indice de rupture		N.m/g	39,2	41,3	40,8	44,5
	Allongement à la rupture		%	2,06	2,04	2,06	2,34
	Absorption d'énergie		J/m	33,2	34,5	34,9	43,6
	Indice d'éclatement		kPa.m ² /g	2,20	2,32	2,41	2,62
	Indice de déchirure		mN.m ² /g	8,09	8,20	7,74	7,81
Propriétés optiques	Blancheur		%	51,7	51,2	51,6	51,4
	Opacité		%	94,8	95,4	95,6	95,8
	Coeff. de diffusion S		m ² /kg	51,6	52,3	52,9	53,8
	Coeff. d'absorption K		m ² /kg	3,74	4,01	3,95	4,15
	CIELAB	L	%	86,2	85,9	86,0	85,8
		a*	%	0,50	0,53	0,53	0,51
		b*	%	16,28	16,37	16,13	16,01

**Tableau C.7 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un raffinage sélectif
combiné avec le traitement à l'ozone (2%O₃)**

Propriétés		Unités	S-3	S-5	S-6	S-9
Énergie spécifique de raffinage		MJ/kg	10,65	11,58	12,21	12,98
Indice d'égouttage CSF		mL	239	168	145	104
Rejets Pulmac (0,004 %)		%	3,46	2,53	2,29	1,80
Bauer McNett	R14	%	11,1	10,7	9,3	8,0
	R28	%	32,8	33,4	31,4	30,4
	R48	%	21,1	22,0	21,4	20,7
	R100	%	13,4	14,5	12,7	14,3
	R200	%	6,2	7,1	7,3	7,3
	P200	%	15,4	12,3	17,9	19,3
Longueur de fibre	L _a	mm	0,77	0,76	0,75	0,73
	L _w		1,57	1,55	1,55	1,51
	L _{ww}		2,19	2,16	2,15	2,13
Masse linéique de la fraction R28		mg/m	0,258	0,241	0,241	0,230
Masse linéique de la fraction R48		mg/m	0,189	0,185	0,197	0,189
Sédimentation volume of fines		mL	315,9	345,7	369,7	380,0
Indice de Scott bond		J/m ²	104,33	124,48	137,36	159,00
Propriétés physiques	Volume spécifique	cm ³ /g	2,87	2,74	2,65	2,61
	Indice de rupture	N.m/g	44,1	49,4	50,0	53,9
	Allongement à la rupture	%	2,16	2,30	2,36	2,27
	Absorption d'énergie	J/m	39,0	45,5	48,3	49,0
	Indice d'éclatement	kPa.m ² /g	2,57	2,86	2,95	3,17
	Indice de déchirure	mN.m ² /g	8,90	8,58	8,25	7,89
Propriétés optiques	Blancheur	%	49,4	50,1	49,7	50,4
	Opacité	%	92,4	92,8	93,1	92,9
	Coeff. de diffusion S	m ² /kg	41,7	44,2	44,1	44,7
	Coeff. d'absorption K	m ² /kg	3,32	3,39	3,52	3,39
	CIELAB	L	%	85,7	86,0	85,8
		a*	%	0,62	0,51	0,48
		b*	%	18,00	17,80	17,77

Tableau C.8 Propriétés des pâtes et papiers obtenus par un raffinage sélectif combiné avec le traitement à l’ozone (2%O₃, mélangé avec les fines primaires)

Propriétés		Unités	MR-5	MR-7	MR-8	MR-12
Longueur de fibre	L _n	mm	0,62	0,61	0,62	0,61
	L _w		1,43	1,42	1,42	1,40
	L _{ww}		2,10	2,09	2,09	2,07
Indice de Scott bond		J/m ²	124,37	143,26	163,35	187,91
Propriétés physiques	Volume spécifique	cm ³ /g	2,68	2,62	2,53	2,52
	Indice de rupture	N.m/g	41,6	44,7	43,6	47,2
	Allongement à la rupture	%	2,28	2,30	2,05	2,37
	Absorption d’énergie	J/m	40,1	42,4	37,7	47,4
	Indice d’éclatement	kPa.m ² /g	2,28	2,47	2,66	2,76
	Indice de déchirure	mN.m ² /g	8,01	7,70	7,58	7,39
Propriétés optiques	Blancheur	%	51,0	51,5	50,6	50,6
	Opacité	%	94,9	95,1	95,8	95,9
	Coeff. de diffusion S	m ² /kg	50,3	52,8	52,6	53,3
	Coeff. d’absorption K	m ² /kg	3,84	3,88	4,11	4,30
	CIELAB	L	%	85,9	86,2	85,7
		a*	%	0,53	0,48	0,52
		b*	%	16,59	16,52	16,68